

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-189988

(43)Date of publication of application : 22.07.1997

(51)Int.CI. G03C 7/38  
 G03C 7/00  
 G03C 7/00  
 G03C 7/388

(21)Application number : 08-127717 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1996 (72)Inventor : SHIMADA YASUHIRO  
 SHIMURA YOSHIO  
 MAEDA HIDEKI  
 YONEYAMA HIROYUKI

(30)Priority

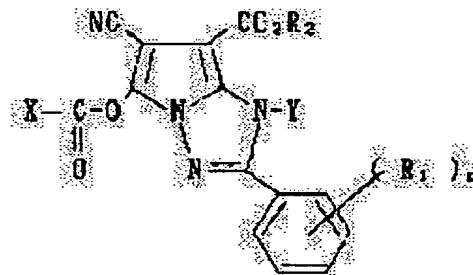
Priority number : 07309705 Priority date : 06.11.1995 Priority country : JP

## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide color photographic sensitive material improved in hue and coupling activity and lightfastness and fluctuation of color development density by incorporating a specified coupler.

SOLUTION: This color photosensitive material contains in at least one layer at least one of couplers represented by the formula in which each of R1 and R2 is an aliphatic group; X is a heterocyclic or substituted amino or aryl group; Y is an H atom or a substituent; and (n) is 1 or 2. The above aliphatic group is a 1-36C straight or branched alkyl, such alkenyl, such alkynyl, such cycloalkyl, such cycloalkenyl, such aralkyl group, and R1 is, preferably, a 1-10 straight or branched group, more preferably, a 1-4C straight or branched alkyl group.



## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-189988

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 C 7/38			G 03 C 7/38	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0
7/388			7/388	

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全64頁)

(21)出願番号 特願平8-127717  
(22)出願日 平成8年(1996)4月25日  
(31)優先権主張番号 特願平7-309705  
(32)優先日 平7(1995)11月6日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 嶋田 泰宏  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(72)発明者 志村 良雄  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(72)発明者 前田 英樹  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

最終頁に続く

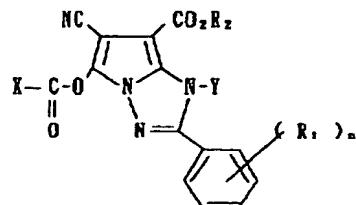
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー感光材料

(57)【要約】

【課題】色相、カップリング活性、堅牢性、処理時間変動による発色濃度変動を改良する。

【解決手段】支持体上の少なくとも一層に下記一般式で表わされるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ脂肪族基を表わし、Xは、ヘテロ環基、置換アミノ基又はアリール基を表わし、Yは、水素原子又は置換基を表わす。nは、1又は2を表わす。)

【化1】

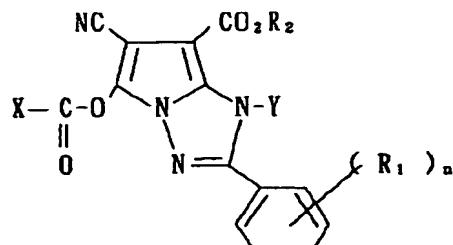


## 【特許請求の範囲】

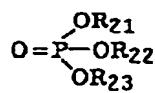
【請求項1】 支持体上の少なくとも一層に下記一般式(1)で表わされるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

一般式(1)

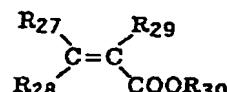
## 【化1】



一般式(A)



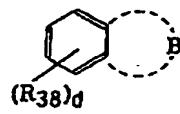
一般式(C)



一般式(E)



一般式(G)



式(A)～(H)中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は各々、炭素原子数2～40のアルケニル基またはアルキニル基を表し、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>は各々、水素原子、炭素原子数1～40の脂肪族基、炭素原子数6～40のアリール基、または炭素原子数1～40のヘテロ環基のいずれかを表す。ただし、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>のうち少なくともひとつは炭素原子数2～40のアルケニル基またはアルキニル基である。R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>は置換基を表し、Aは酸素原子または硫黄原子のいずれかを表し、Bは不飽和環を形成する非金属原子群を表す。aは0～4の整数を、pは0または1を、bは1～4の整数を、cは0または1を、dは0～4の整数を、eは0～6の整数を表す。bが1のときは、R<sub>21</sub>は炭素原子数1～40の脂肪族基、炭素原子数6～40のアリール基、または炭素原子数1～40のヘテロ環基を表し、bが2～50

1

2

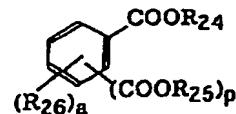
\* (一般式(1)中、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ脂肪族基を表わし、Xは、ヘテロ環基、置換アミノ基又はアリール基を表わし、Yは、水素原子又は置換基を表わす。nは、1又は2を表わす。)

【請求項2】 該カプラーと、フェニル基とは異なる炭素一炭素不饱和結合を分子内に少なくとも1つ有する化合物とを共に親油性微粒子中に含有するハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

10 【請求項3】 該炭素一炭素不饱和結合を有する化合物が、下記一般式(A)～(H)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

## 【化2】

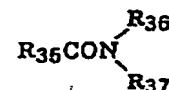
## 一般式(B)



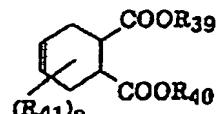
一般式(D)



一般式(F)



一般式(H)



※～4のときは、R<sub>21</sub>はb価の炭素原子数1～20の脂肪族基を表す。a、b、dおよびeがそれぞれ2以上の時、複数のR<sub>26</sub>、-COOR<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は同一でも異なってよい。一般式(A)におけるR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>、R<sub>21</sub>とR<sub>23</sub>、一般式(B)におけるR<sub>24</sub>とR<sub>25</sub>、R<sub>24</sub>とR<sub>26</sub>、R<sub>25</sub>とR<sub>26</sub>同士、一般式(C)におけるR<sub>27</sub>とR<sub>28</sub>、R<sub>27</sub>とR<sub>29</sub>、R<sub>28</sub>とR<sub>29</sub>、R<sub>27</sub>とR<sub>30</sub>、一般式(D)におけるR<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>、R<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>同士、一般式(E)におけるR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>、R<sub>21</sub>とR<sub>23</sub>、一般式(F)におけるR<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>、R<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>、R<sub>32</sub>とR<sub>33</sub>、一般式(G)におけるR<sub>38</sub>同士、R<sub>38</sub>とB、一般式(H)におけるR<sub>38</sub>とR<sub>40</sub>、R<sub>38</sub>とR<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>同士、はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀カラー感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主葉とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサジン、フェナジン等の色素ができ、画像が形成されることは良く知られている。この写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、シアン色素によって色画像が形成される。これらのうち、シアン色素画像を形成するために、従来、フェノール、又はナフトール系カプラーが用いられている。しかしながら、これらのカプラーから生成する色素は、緑色の領域において、好ましくない吸収を持っているために、色再現性を悪化させる問題を有しており、これを解決することが切に望まれている。

【0003】この問題を解決する手段として、米国特許第4,728,598号、同4,873,183号、欧州特許第0249453A2号等に記載のヘテロ環化合物が提案されている。しかし、これらのカプラーは、カップリング活性が低かったり、色素の堅牢性が悪い等の致命的欠陥を有している。これらの問題を克服したカプラーとして、米国特許第5,256,526号、欧州特許第545300号に記載のピロロトリアゾール系カプラーが提案されている。これらのカプラーは、色相、カップリング活性という点で優れている。しかしながら、生成色素の光堅牢性は、必ずしも十分でなく、特に低発色濃度部での光堅牢性が劣り、処理時間中のカップリング活性や離脱基の離脱速度の点で十分なものではなかった。また、処理液組成や処理時間の変動により、発色濃度が変動するという問題があった。

【0004】これらの問題を解決しようとする試みがなされており、米国特許第5,384,236号に記載のカプラーが提案されている。米国特許第5,384,236号に記載されている化合物において、ピロロトリアゾール骨格の2位が、アリール基のものは、概して、光堅牢性が悪く、アルキル基のものは、光堅牢性は、アリール基に比べ、良化するが、カップリング活性が足りないという問題点があった。さらに、2位のアリール基上の置換基効果をみると、電子吸引性基の導入により、光堅牢性は良化されるが、処理中にステインが生じる、カプラーの保存安定性が悪い、といった問題点があった。これを改良する為にアリール基のオルト位にアルコキシ基、あるいは、ジアルキルアミノ基を導入すると、光堅牢性が損なわれる問題点があった。この様に、カップリング活性、処理中のステイン、カプラーの保存安定性に有利な2位の置換基として、アルコキシ基やジアルキルアミノ基の様な電子供与性基を有するアリール基が、重要であるが、これらは、先に述べた様に、光堅牢性が劣るという問題をはらんでいた。

\*

\* 【0005】また、離脱基にハロゲン原子を有したカプラーは、2位の置換基によらず、低発色濃度部の光堅牢性が悪く、また、カプラーの安定性に問題があり、カプラー自身の分解に起因する熱ステインを生じた。更に、これらのカプラーは、一般に、製造コストが高く、実用レベルではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、色相、カップリング活性、ステイン、カプラーの保存安定性、光堅牢性に優れたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することにある。

## 【0007】

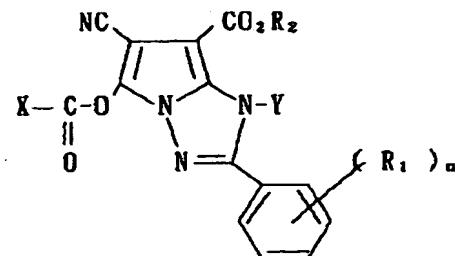
【課題を解決するための手段】発明者らは、色相に優れたピロロトリアゾール系カプラーについて、2位の置換基及び離脱基を詳細に検討した所、下記一般式で表わされるカプラーにより、上記課題を解決できることを見い出すに至った。即ち、以下の手段により達成された。

【0008】(1) 支持体上の少なくとも一層に、下記一般式(I)で表わされるカプラーを少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

## 一般式(I)

## 【0009】

## 【化3】



【0010】(一般式(I)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ脂肪族基を表わし、Xは、ヘテロ環基、置換アミノ基又はアリール基を表わし、Yは、水素原子又は置換基を表わす。nは、1又は2を表わす。)

【0011】更に、特定の化合物を用いることによりその効果を更に向上させることができることを見出した。

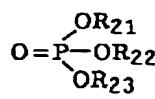
(2) 該カプラーと、フェニル基とは異なる炭素-炭素不飽和結合を分子内に少なくとも1つ有する化合物とを40共に親油性微粒子中に含有するハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とする(1)のハロゲン化銀カラー感光材料。

【0012】(3) 該炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が、下記一般式(A)～(H)で表わされる化合物であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

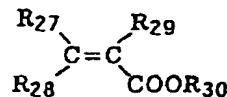
## 【0013】

## 【化4】

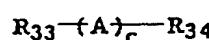
## 一般式(A)



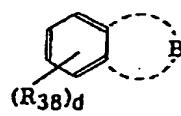
## 一般式(C)



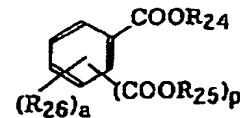
## 一般式(E)



## 一般式(G)



## 一般式(B)



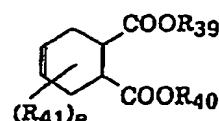
## 一般式(D)



## 一般式(F)



## 一般式(H)



【0014】式(A)～(H)中、R<sub>21</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>は各々、炭素原子数2～40のアルケニル基またはアルキニル基を表し、R<sub>21</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>、R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>は各々、水素原子、炭素原子数1～40の脂肪族基、炭素原子数6～40のアリール基、または炭素原子数1～40のヘテロ環基のいずれかを表す。ただし、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>のうち少なくともひとつは炭素原子数2～40のアルケニル基またはアルキニル基である。R<sub>26</sub>、R<sub>38</sub>、R<sub>41</sub>は置換基を表し、Aは酸素原子または硫黄原子のいずれかを表し、Bは不飽和環を形成する非金属原子群を表す。aは0～4の整数を、pは0または1を、bは1～4の整数を、cは0または1を、dは0～4の整数を、eは0～6の整数を表す。bが1のときは、R<sub>21</sub>は炭素原子数1～40の脂肪族基、炭素原子数6～40のアリール基、または炭素原子数1～40のヘテロ環基を表し、bが2～4のときは、R<sub>21</sub>はb価の炭素原子数1～20の脂肪族基を表す。a、b、dおよびeがそれぞれ2以上の時、複数のR<sub>26</sub>、-COOR<sub>22</sub>、R<sub>38</sub>、R<sub>41</sub>は同一でも異なってもよい。一般式(A)におけるR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>、R<sub>21</sub>とR<sub>23</sub>、一般式(B)におけるR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>、R<sub>21</sub>とR<sub>23</sub>同士、一般式(C)におけるR<sub>27</sub>とR<sub>28</sub>、R<sub>27</sub>とR<sub>29</sub>、R<sub>27</sub>とR<sub>30</sub>、R<sub>29</sub>とR<sub>30</sub>、一般式(D)におけるR<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>、R<sub>31</sub>同士、一般式(E)におけるR<sub>33</sub>とR<sub>34</sub>、一般式(F)におけるR<sub>35</sub>とR<sub>36</sub>、R<sub>35</sub>とR<sub>37</sub>、一般式(G)におけるR<sub>38</sub>同士、R<sub>38</sub>とB、一般式(H)におけるR<sub>39</sub>とR<sub>40</sub>、R<sub>39</sub>とR<sub>41</sub>、R<sub>40</sub>とR<sub>41</sub>同士、はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

## 【0015】

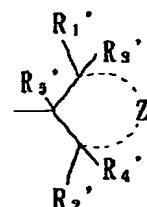
【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく述べ\*50

\*る。式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ脂肪族基を表し、例えば炭素数1～36の直鎖または分岐鎖の、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を表す。R<sub>1</sub>として好ましくは、炭素数1～10の直鎖または、分岐鎖アルキル基で、更に好ましくは、炭素数1～4の直鎖または分岐鎖アルキル基である。R<sub>2</sub>として好ましくは、下記一般式(II)で表される脂肪族基である。

## 一般式(II)

## 【0016】

## 【化5】



【0017】式中、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'は、それぞれ脂肪族基を表し、例えば炭素数1～36の、直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシルを表す。R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'は、それぞれ水素原子または、脂肪族基を表す。脂肪族基としては、先に挙げた基が挙げられる。R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'及びR<sub>3</sub>'は好ましくは水素原子である。

【0018】式中、Zは、5～8員環を形成するのに必要な炭素原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。

【0019】Zで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。Zで形成される環として好ましくは、置換されていても良いシクロヘキサン環である。

【0020】式中、Xは、ヘテロ環基、置換アミノ基、もしくは、アリール基を表し、ヘテロ環基としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5～8員環で炭素数1～36のものが好ましい。更に好ましくは、窒素原子で結合した5員または6員環で、そのうち6員環が特に好ましい。Xの具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラゾリンなどが挙げられ、好ましくは、モルホリン、ピペリジンが挙げられ、特にモルホリンが好ましい。

【0021】置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げたR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル）、クロル、水酸基、カルボキシル基等で置換されていても良い。置換アミノ基としては、1置換よりも2置換の方が好ましい。

【0022】置換アミノ基の具体例としては、ジシアノエチルアミノ基、ジメトキシエチルアミノ基、ジアリルアミノ基等が挙げられる。Xのアリール基としては、炭素数6～36のものが好ましい。具体例としては、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2, 6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0023】Yは、水素原子又は置換基を表す。置換基として好ましいものは、例えば、特開昭61-228444号公報等に記載されている様なアルカリ条件下で、離脱しうる基や特開昭56-133734号公報に記載されている様な現像主葉の酸化体との反応により、カップリングオフする置換基が挙げられる。好ましくはYは、水素原子の場合である。

【0024】R<sub>1</sub>の置換位置として好ましくは、ピロロトリアゾール環に対して、オルト位、パラ位置換が好ま\*

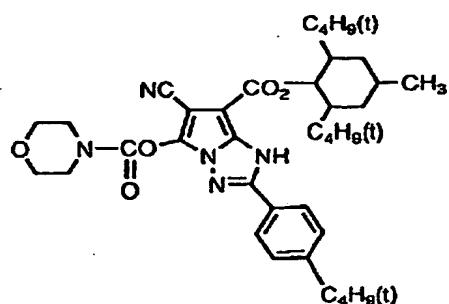
\* しく、パラ置換体が更に好ましい。

【0025】各置換基の組合せとしては、Yが水素原子であって、R<sub>1</sub>が上記一般式(I)で表わされる脂肪族基である場合が好ましく、更には、Xが窒素原子で結合した5員又は6員環であるヘテロ環基又は2置換アミノ基である場合が好ましく、R<sub>2</sub>が炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である場合がより好ましく、R<sub>1</sub>の置換位置がピロロトリアゾール母核に対して、オルト位又はパラ位に置換する場合が特に好ましい。以下に10 本発明のカプラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

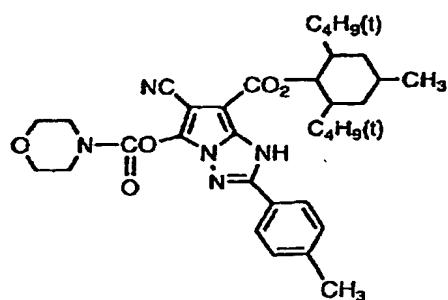
【0026】

【化6】

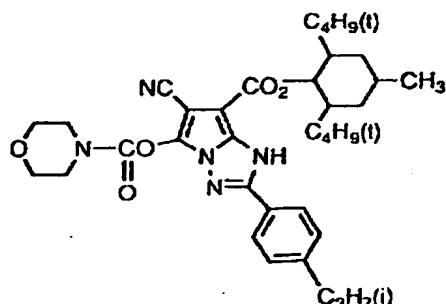
(1)



(2)



(3)



【0027】

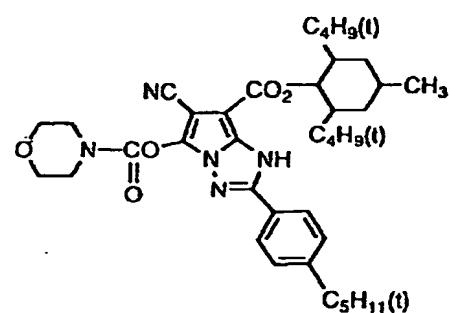
【化7】

9

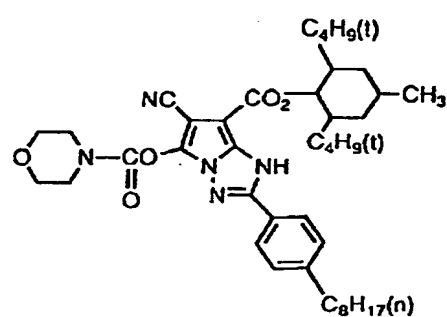
(6)

10

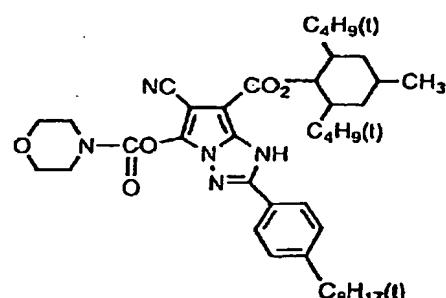
(4)



(5)



(6)



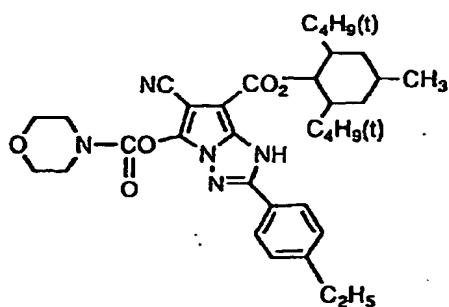
【0028】

【化8】

(7)

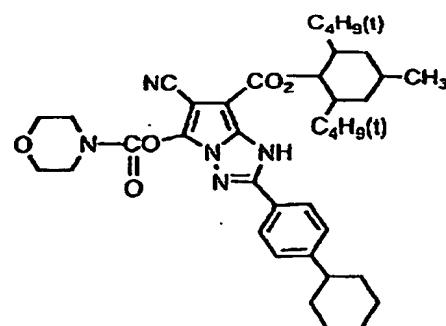
11

(7)

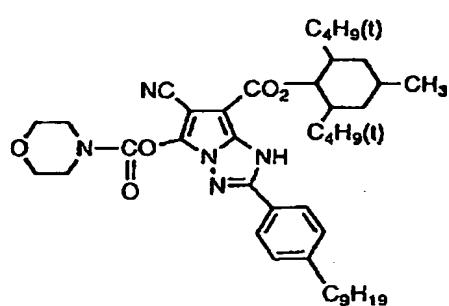


(10)

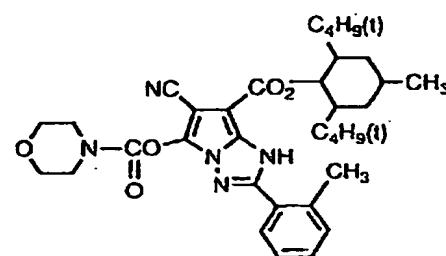
12



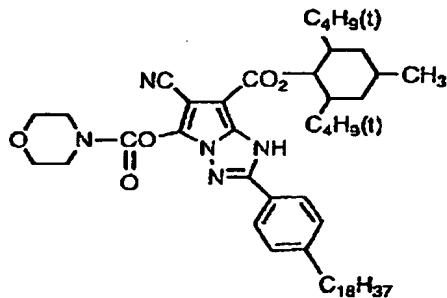
(8)



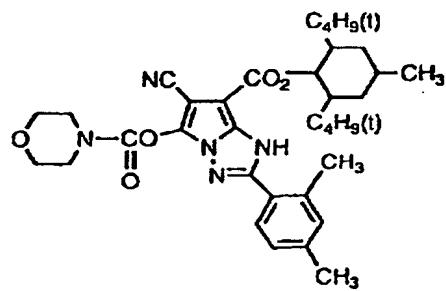
(11)



(9)



(12)



【0029】

【化9】

\* 【0030】  
【化10】

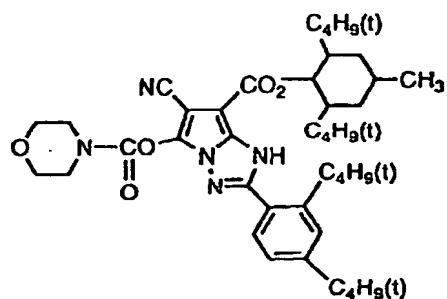
\*

(8)

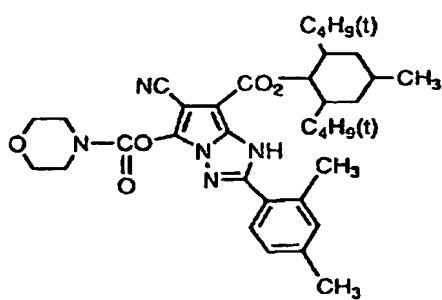
14

(13)

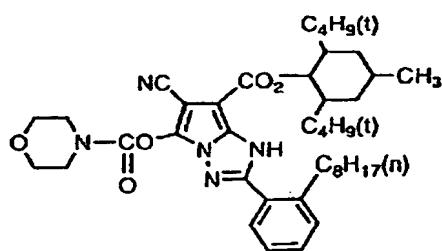
13

【0031】  
【化11】

(14)

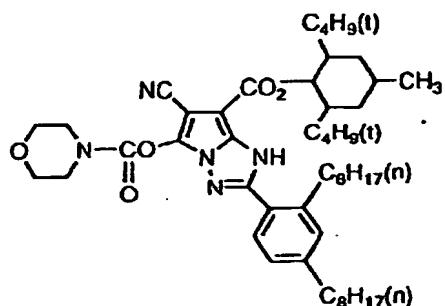


(15)



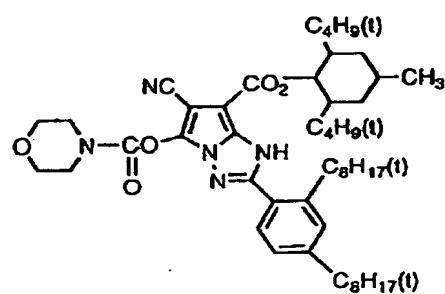
15

(16)

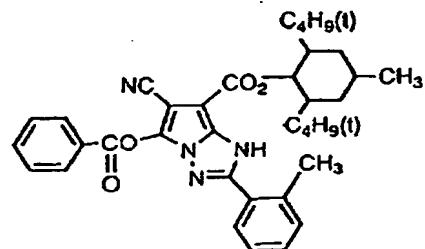


16

(17)



(18)



【0032】

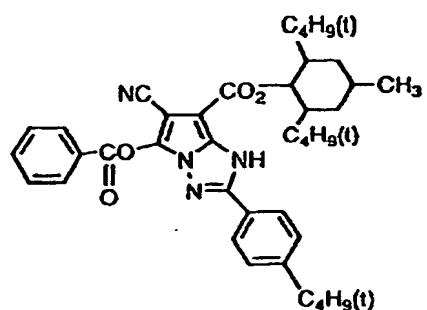
【化12】

(10)

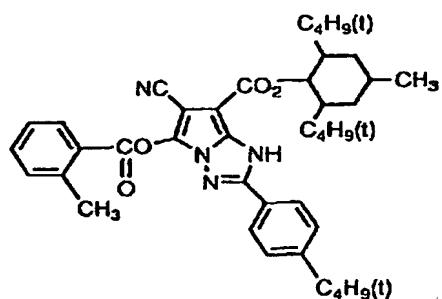
17

18

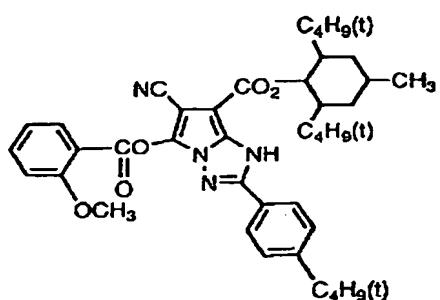
(19)



(20)



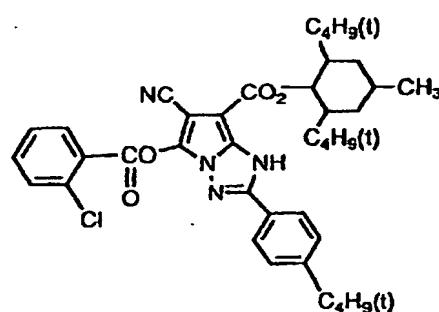
(21)



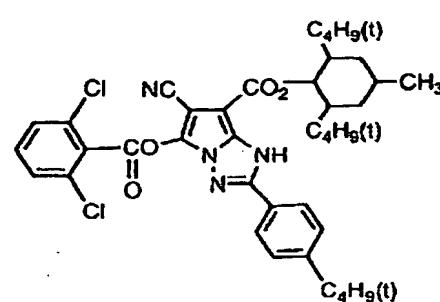
【0033】

【化13】

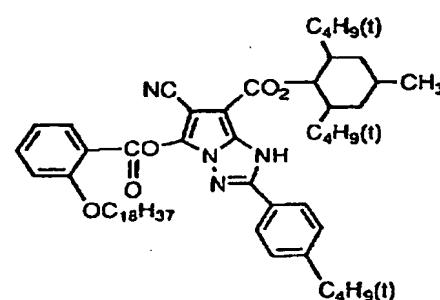
(22)



(23)



(24)



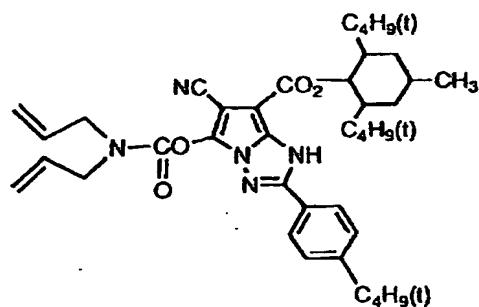
【0034】

【化14】

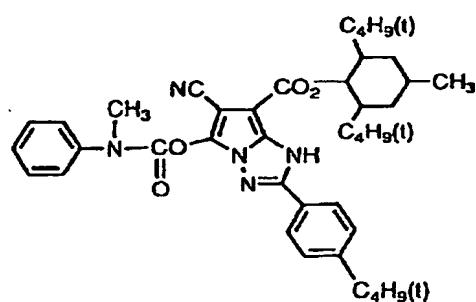
21

22

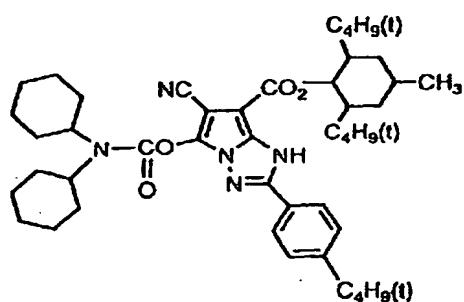
(25)



(26)



(27)

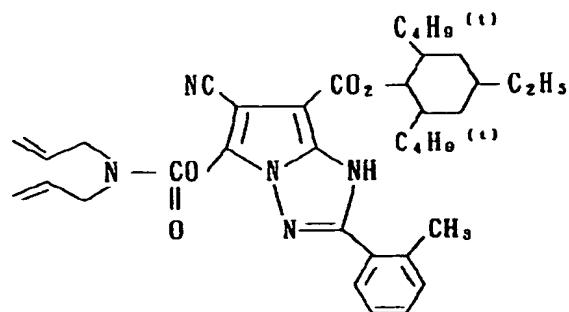


【0035】

【化15】

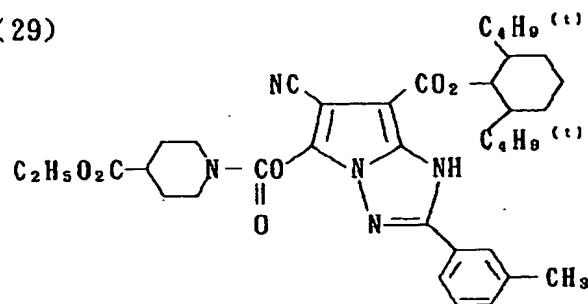
23

(28)

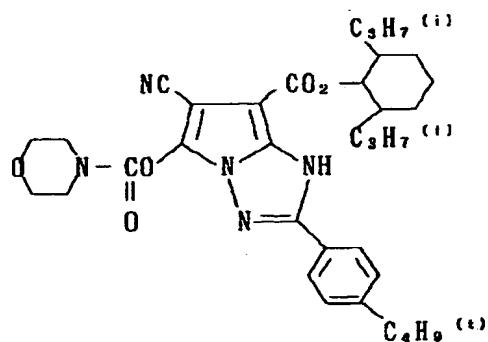


24

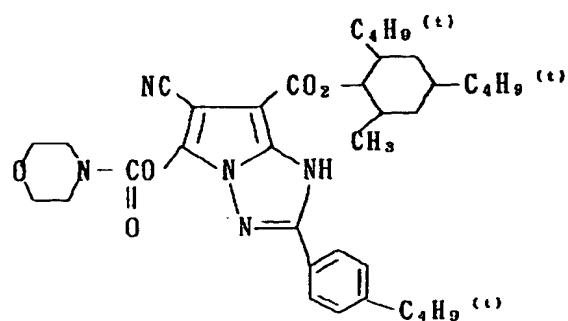
(29)



(30)



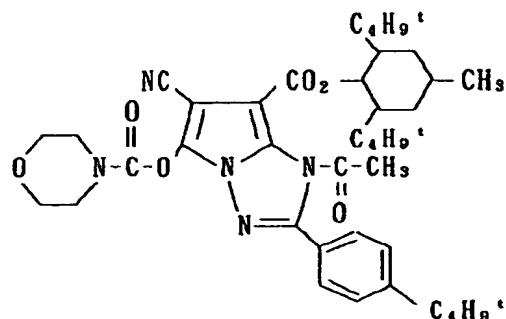
(31)



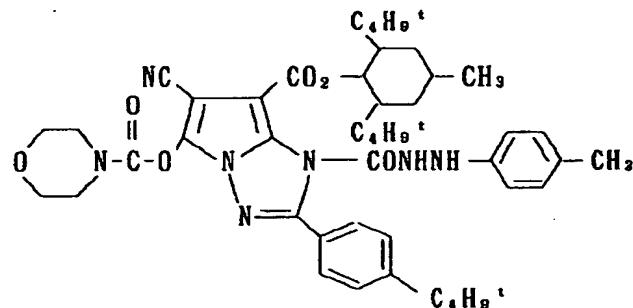
【0036】

【化16】

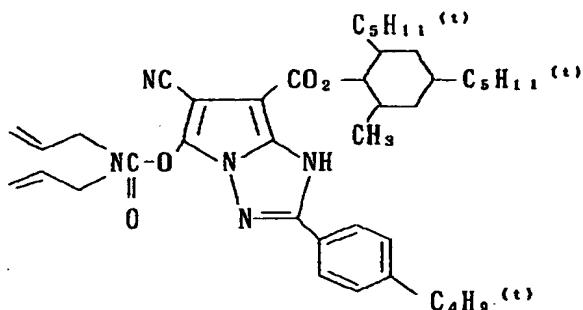
(32)



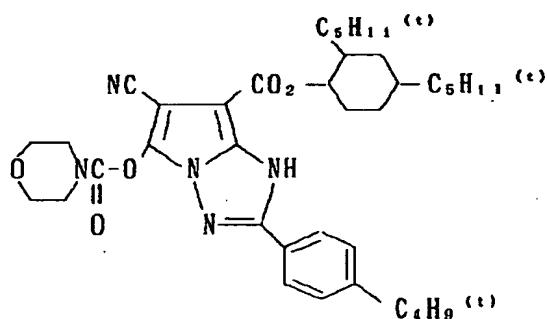
(33)



(34)



(34)



【0037】本発明の一般式 (I) で表わされるカブラー  
ーは、公知の方法、例えば、特開平5-255333  
号、同5-202004号、同7-48376号に記載  
の方法にて合成することができる。

【0038】以下に本発明のカブラーの具体的合成例を\*

\*示す。

合成例1. 例示化合物 (1) の合成

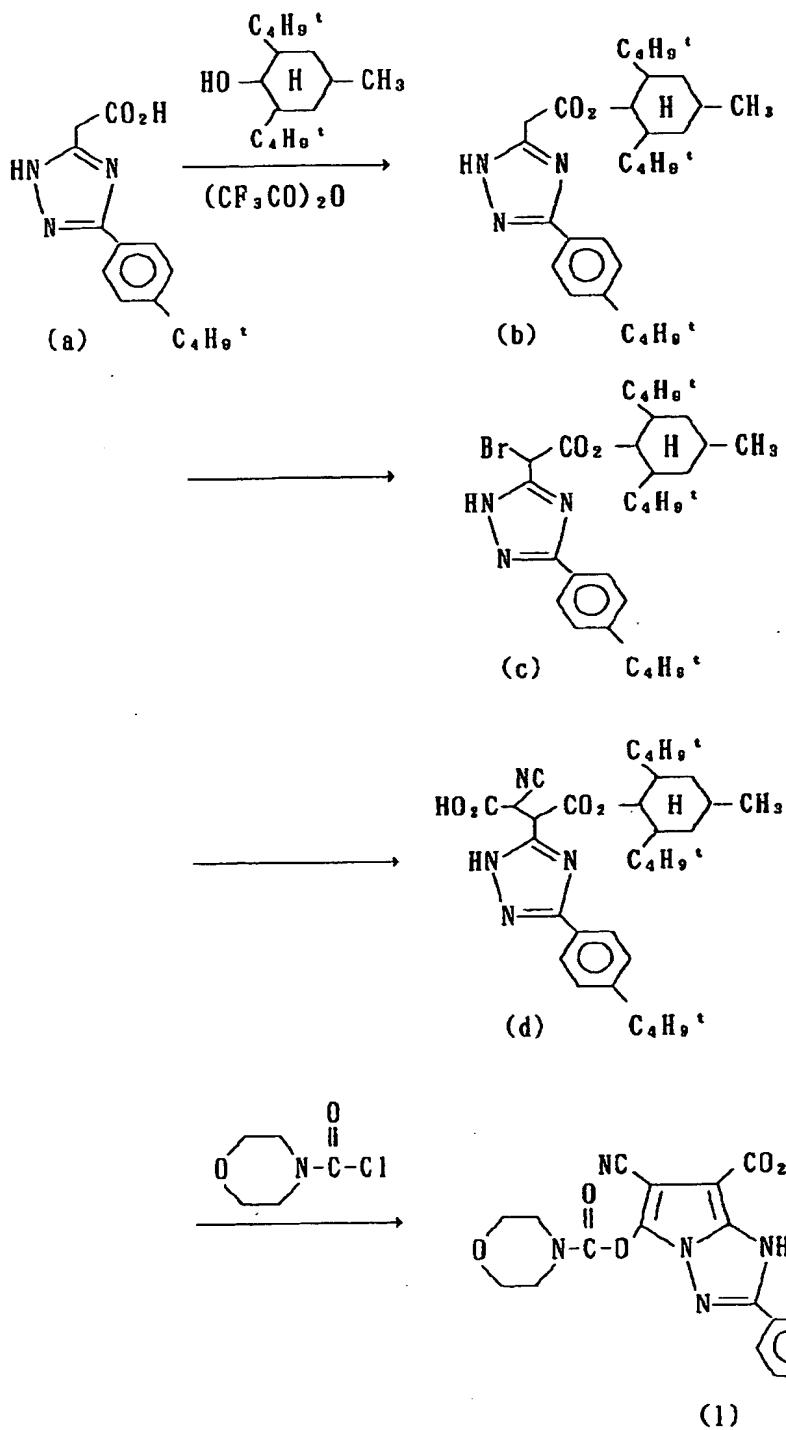
下記ルートにより例示化合物 (1) を合成した。

【0039】

【化17】

27

28



## 【0040】化合物 (b) の合成

2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール、17 g (7.5 mmol) のアセトニトリル200 ml 溶液に、0℃にて無水トリフルオロ酢酸、10.6 ml (7.5 mmol) を滴下し、引き続き、化合物 (a)、15.6 g (60.4 mmol) をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水300 ml、酢酸エチル300 mlを加え、抽出した。有機層を重曹水、水、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧

留去し、アセトニトリルで再結晶することにより、

(b) を 19.6 g 得た。

## 【0041】化合物 (c) の合成

19.6 g の (b) の酢酸エチル200 ml 溶液に、ピリジン5 mlを加え、臭素を水冷下、滴下した。1時間攪拌した後、水300 ml、酢酸エチル300 mlを加え、抽出した。抽出後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残査にアセトニトリルを加え、再結晶した。(c) を 18.0 g 得た。

## 【0042】化合物(d)の合成

シアノ酢酸メチル2.2gのジメチルアセトアミド20ml溶液に、0℃にて水素化ナトリウム0.8gをゆっくり加え、室温にて30分攪拌した。(溶液S)ジメチルアセトアミド50mlに溶解した10.0gの(c)を、氷冷下、(溶液S)にゆっくり滴下した。1時間攪拌した後、反応液に、水20mlに溶解した水酸化ナトリウム4g、メタノール20mlを添加し、反応温度を50℃に保ち、1時間攪拌した。反応後、酢酸エチルを200ml加え、塩酸水にて、中和した。水洗浄した後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、粗化合物(d)を得た。

## 【0043】例示化合物(1)の合成

得られた粗化合物(d)8.0gをジメチルアセトアミド40ml、ピリジン6mlに溶解し、0℃にて、モルホリノカルボニルクロリドを4.3g添加した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析することにより、例示化合物(1)を得た。

【0044】合成例2. 例示化合物(25)の合成

\* 6.0g得た。融点は、256℃～257℃。

## 【0044】合成例2. 例示化合物(25)の合成

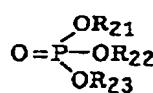
化合物(1)の合成において、モルホリノカルボニルクロリドの代わりにジアリカルバモイルクロリドを4.5g添加し、室温にて、2時間攪拌した。反応後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析することにより目的の例示化合物を5.5g得た。融点は、219℃～220℃。他の化合物も同様に合成できる。

【0045】次に本発明の、フェニル基とは異なる炭素一炭素不飽和結合を分子内に少なくとも1つ有する化合物について詳しく述べる。なお、本発明の含炭素一炭素不飽和結合化合物が幾何異性体を有するとき(例えばシーストランスクス体)、単一成分でも、混合物でもよい。本発明の炭素一炭素不飽和結合を有する化合物は、好ましくは下記一般式(A)～(H)にて表わされる。

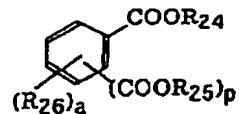
## 【0046】

## 【化18】

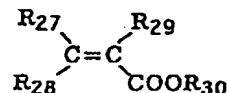
## 一般式(A)



## 一般式(B)



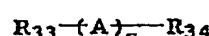
## 一般式(C)



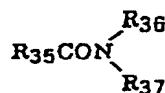
## 一般式(D)



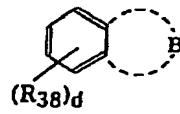
## 一般式(E)



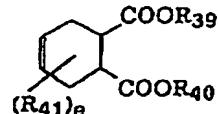
## 一般式(F)



## 一般式(G)



## 一般式(H)



【0047】一般式(A)～(H)中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>31</sub>は、C数2～40のアルケニル基またはアルキニル基を表し、好ましくはC数2～40のアルケニル基を表し、より好ましくは以下に示したa)～v)のアルキ

※ケニル基であり、

【0048】

【化19】



$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ はそれぞれ独立に水素原子、C数1～40の脂肪族基（例えば、メチル、エチル、i-ブロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、クロロメチル、トリフルオロメチル、ブトキシエチル、アリル、ビニル、オレイル、3-メチル-3-ブチニル、2,7-オクタジエニル、2-エチルヘキシル、オクチル、i-デシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、i-トリデシル、ドデシル、2-ヘキシルデシル）、C数6～40のアリール基（例えば、フェニル、2-ナフチル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、2-クロロフェニル）、またはC数1～40のヘテロ環基（例えば、ピロリジル、ピペリジル、ピリジル、テトラゾリル、イミダゾリル）を表し、好ましくは、水素原子、脂肪族基、またはアリール基であり、より好ましくは水素原子または脂肪族基である。このうち、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ はさらに好ましくはアルケニル基またはアルキニル基であり、特に好ましくはアルケニル基である。アルケニル基のなかでさらに好ましいものとしては、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ に示したものと同様である。なお、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ のうち少なくとも1つはC数2～40のアルケニル基またはアルキニル基である。

【0053】 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ は置換基を表し、好ましくはC数1～30の脂肪族基（好ましい例は、 $R_{22}$ 等と同じ）、C数6～36のアリール基（好ましい例は $R_{22}$ 等と同じ）、C数1～30のアルコキシ基（例えば、メトキシ、2-エチルヘキシルオキシ）、C数6～36のアリールオキシ基（例えばフェノキシ）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）、シアノ基、C数1～30のカルバモイル基（例えば、N、N-ジブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル）、C数1～30のアシルアミノ基（例えばアセトアミノ、ベンゾイルアミノ）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、脂肪族オキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、アリルオキシカルボニル）であり、より好ましくは脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニル基である。

【0054】一般式（A）にて、好ましくは $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 共にC数2～30のアルケニル基またはアルキニル基であり、より好ましくは、C数3～20のアルケニル基であり、更に好ましくは前述の一般式（J）で表されるアルケニル基であり、特に好ましくは前述の一般式（J-1）で表されるアルケニル基である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ は同じであることが好ましく、 $R_{21}$ ～ $R_{23}$ の総炭素原子数の和は15～54であることが好ましく、18～33であることがより好ましい。 $R_{21}$ と $R_{22}$ 、 $R_{21}$ と $R_{23}$ は互いに連結して環を形成してもよいが、形成しない方が好ましい。

【0055】一般式（B）にて、好ましくは $R_{21}$ 、 $R_{22}$

共にC数2～30のアルケニル基またはアルキニル基であり、より好ましくはC数3～11のアルケニル基であり、更に好ましくは前述の一般式（J）で表されるアルケニル基であり、特に好ましくは前述の一般式（J-1）で表されるアルケニル基である。 $p$ は0又は1を表す。 $p$ が1のとき $-COOR_{28}$ は $-COOR_{29}$ のパラ位又はオルト位が好ましく、オルト位が特に好ましい。 $R_{28}$ はより好ましくは、脂肪族オキシカルボニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基であり、さらに好ましくは、脂肪族オキシカルボニル基である。 $a$ は、0～4の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0または1であり、特に好ましくは1である。 $a$ が4のときは $R_{28}$ はすべてハロゲン原子であることが好ましく、 $a$ が1, 2であるときは、脂肪族オキシカルボニル基であることが好ましい。さらに、 $R_{28}$ がアリルオキシカルボニル基であるとき、 $a$ は1または2が好ましく、1がより好ましく、そのとき、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 共アリール基であることが好ましい。 $R_{21}$ と $R_{22}$ 、 $R_{21}$ と $R_{23}$ 、 $R_{22}$ と $R_{23}$ 同士は連結して環を形成してもよいが、形成しない方が好ましい。

【0056】一般式（C）にて、 $R_{28}$ は水素原子であることが好ましく、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ が共に水素原子であることがより好ましい。 $R_{28}$ は水素原子、メチル基または $-CH_2COOR_{29}$ （ $R_{29}$ は脂肪族基）であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。 $R_{29}$ は脂肪族基であることが好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ の炭素原子数の総和は8～30であることが好ましく、12～20であることがより好ましい。 $R_{21}$ と $R_{22}$ 、 $R_{21}$ と $R_{23}$ 、 $R_{21}$ と $R_{24}$ 、 $R_{22}$ と $R_{23}$ は互いに連結して環を形成してもよいが、形成しない方が好ましい。

【0057】一般式（D）にて、 $b$ は1～4の整数を表し、好ましくは1または2を表す。 $b$ が1のとき $R_{21}$ はC数1～40の脂肪族基、C数6～40のアリール基、C数1～40のヘテロ環基を表し（いずれも好ましい例は $R_{22}$ 等と同じ）、好ましくは脂肪族基またはアリール基である。 $b$ が2～4のとき、 $R_{21}$ は $b$ 価のC数1～20の脂肪族基を表し、好ましくは $b$ 価の、C数1～20のアルキレン基、C数2～20のアルケニレン基またはC数3～20のシクロアルキレン基を表し、より好ましくは $b$ 価のC数1～20のアルキレン基である。 $R_{21}$ と $R_{22}$ 、 $R_{21}$ と $R_{23}$ 同士は環を形成してもよいが、形成しない方が好ましい。一般式（D）で表わされる化合物の総炭素原子数は8～80であり、好ましくは12～60であり、より好ましくは16～50である。

【0058】一般式（E）にてAは酸素原子または硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子である。 $c$ は0または1を表す。 $R_{21}$ と $R_{22}$ は連結して環を形成してもよく、フラン環、ジヒドロフラン環、チオフェン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等を形成するのが好ま

しい。R<sub>33</sub>とR<sub>34</sub>の炭素原子数の和は8～80であり、好ましくは12～60であり、より好ましくは16～50である。

【0059】一般式(F)にてR<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>のうち少なくとも1つはC数2～40のアルケニル基またはアルキニル基であるが、R<sub>35</sub>がC数2～40のアルケニル基であることが好ましい。R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>は脂肪族基であることが好ましく、アルキル基またはオレイル基、アリル基であることがより好ましい。R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>は同じであることが好ましい。R<sub>35</sub>とR<sub>36</sub>、R<sub>36</sub>とR<sub>37</sub>は互いに連結して環を形成してもよい。R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>の炭素原子数の総和は9～50であり、好ましくは15～40である。

【0060】一般式(G)にて、Bはベンゼン環と不飽和環を形成し得る非金属原子群を表し、Bとベンゼン環により形成される環としては好ましくは、ナフタレン環、アントラセン環、ベンゾイソフラン環、ジヒドロベンゾイソフラン環、ベンゾイソチオフェン環、インドール環等が挙げられる。R<sub>38</sub>としては好ましくは脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基、アシルオキシ基である。dは0～4の整数を表し、好ましくは0～2である。R<sub>38</sub>同士及びR<sub>38</sub>とBとで連結して環を形成してもよい。一般式(G)で表わされる化合物の炭素原子数の総和は10～60であり、好ましくは14～50である \*

\* る。

【0061】一般式(H)にて、R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>は共に脂肪族基であることが好ましく、共にアルキル基またはアルケニル基であることがより好ましく、共にアルケニル基であることがさらに好ましい。R<sub>39</sub>とR<sub>40</sub>は同じであることが好ましい。R<sub>40</sub>は好ましくは脂肪族基またはハロゲン原子であり、より好ましくはメチル基である。eは0～6の整数を示し、好ましくは0または2であり、より好ましくは0である。R<sub>39</sub>とR<sub>40</sub>、R<sub>40</sub>とR<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>

10 同士は互いに連結して環を形成してもよい。なお、一般式(H)で表わされる化合物の炭素原子数の総和は好ましくは12～60であり、より好ましくは14～50であり、さらに好ましくは15～40である。

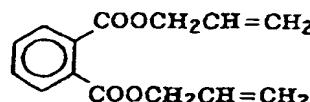
【0062】本発明の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物としては、一般式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(H)で表わされる化合物がより好ましく、一般式(A)、(B)、(C)、(D)、(H)で表わされる化合物がさらに好ましく、一般式(A)、(B)、(C)で表わされる化合物が特に好ましい。以下に本発明の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0063】

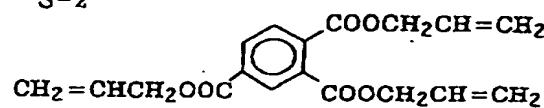
【化21】

37

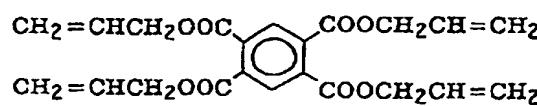
S-1



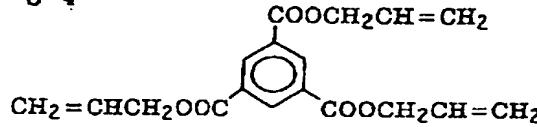
S-2



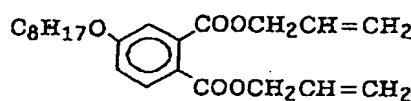
S-3



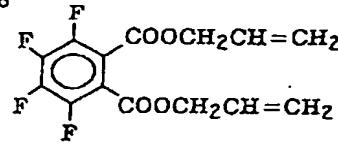
S-4



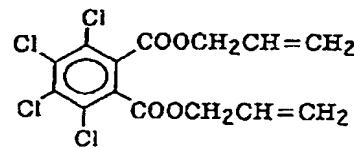
S-5



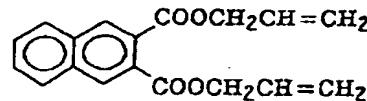
S-6



S-7

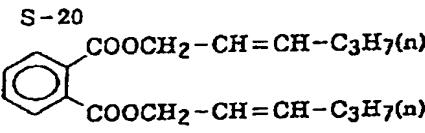
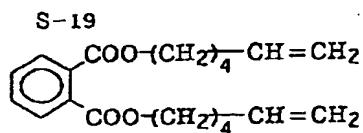
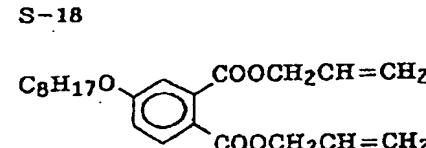
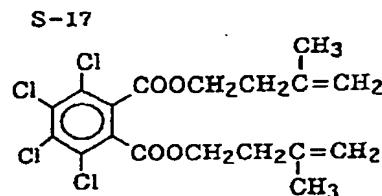
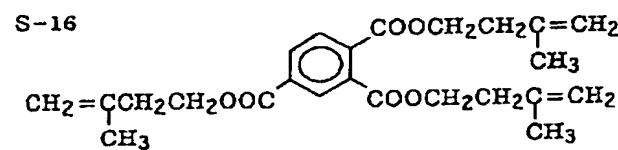
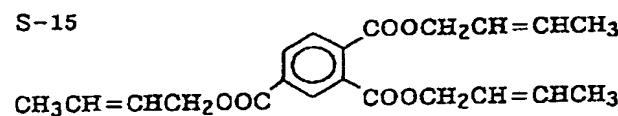
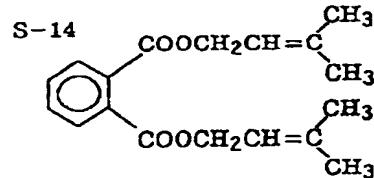
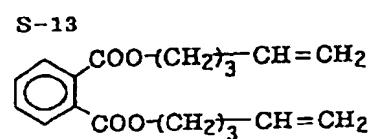
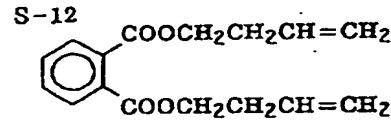
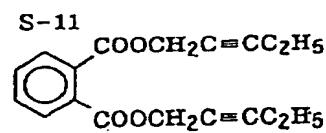
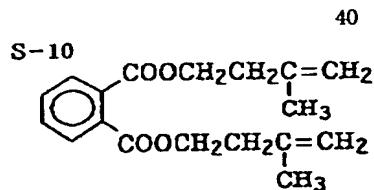
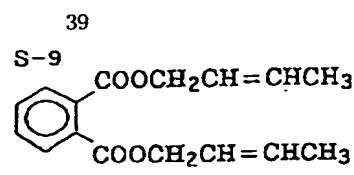


S-8



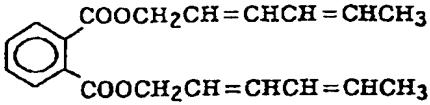
【0064】

【化22】



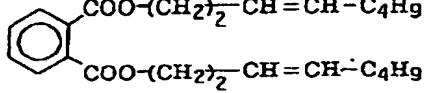
41

S-21

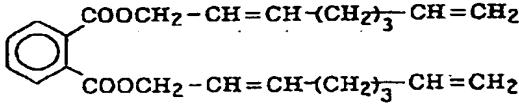


42

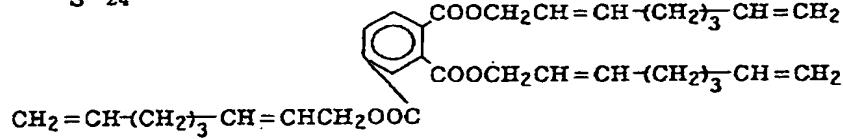
S-22



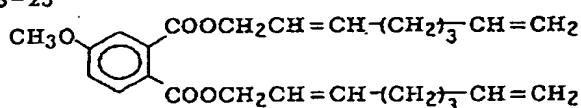
S-23



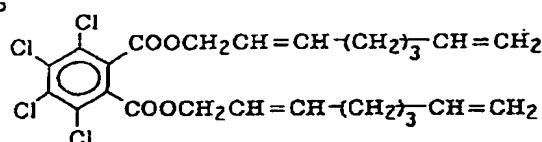
S-24



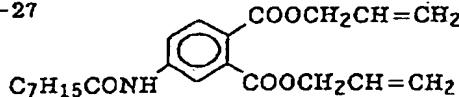
S-25



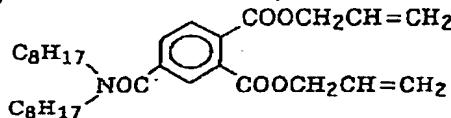
S-26



S-27



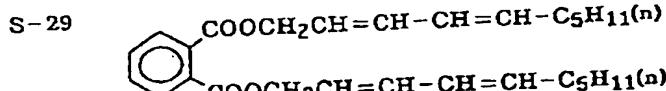
S-28



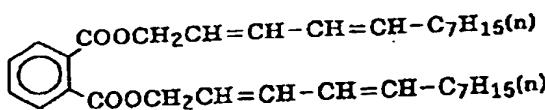
【0066】

【化24】

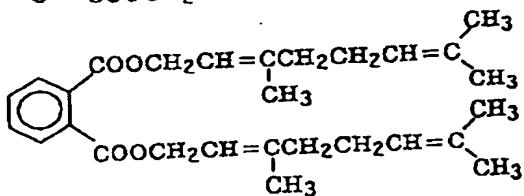
43



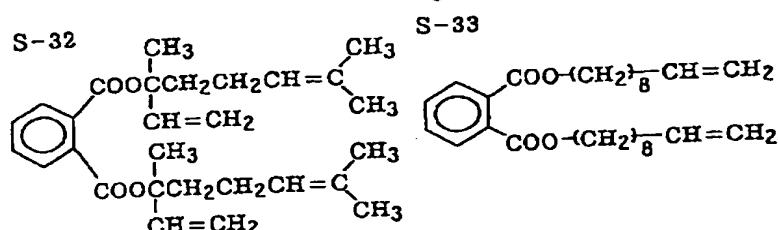
S-30



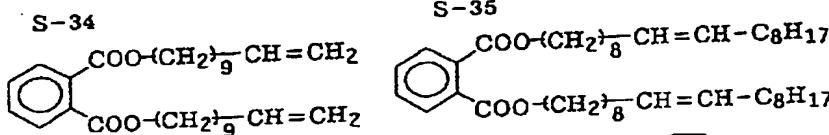
S-31



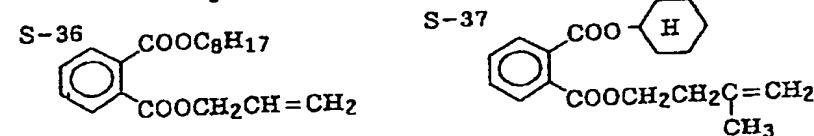
S-32



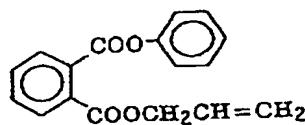
S-34



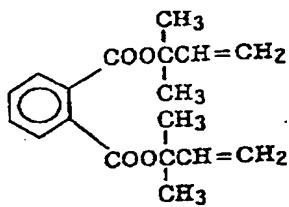
S-36



S-38

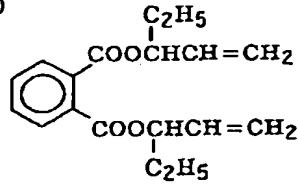


S-39



45

S-40

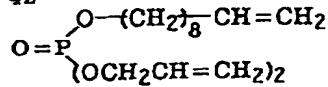


S-41

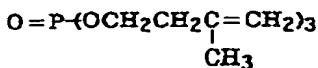


46

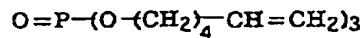
S-42



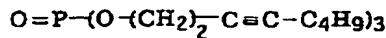
S-43



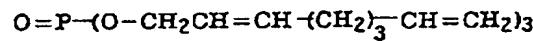
S-44



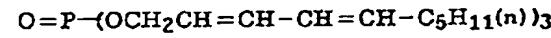
S-45



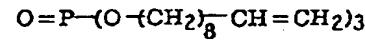
S-46



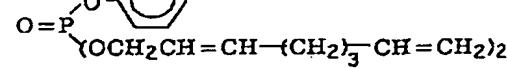
S-47



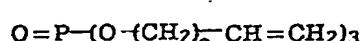
S-48



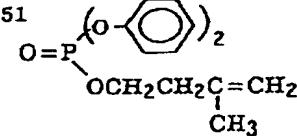
S-49



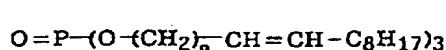
S-50



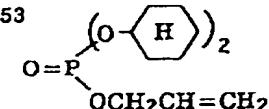
S-51



S-52



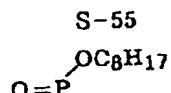
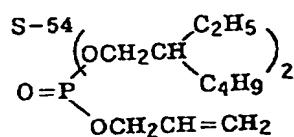
S-53



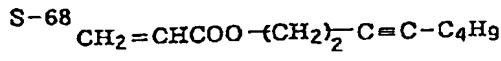
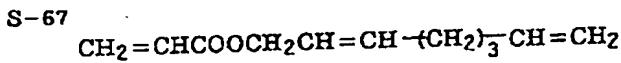
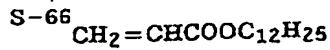
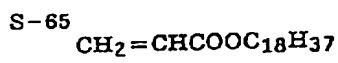
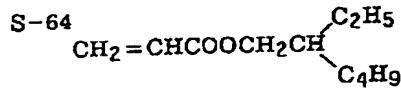
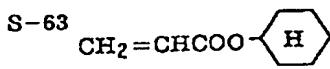
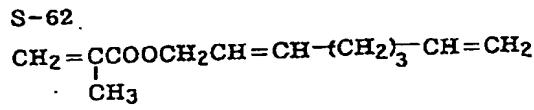
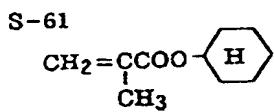
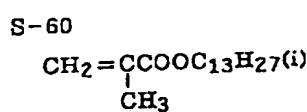
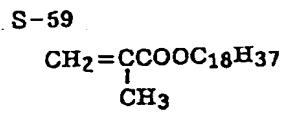
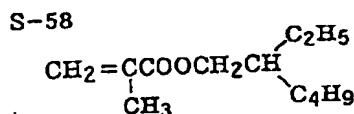
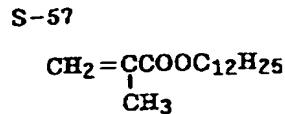
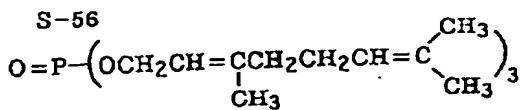
【0068】

【化26】

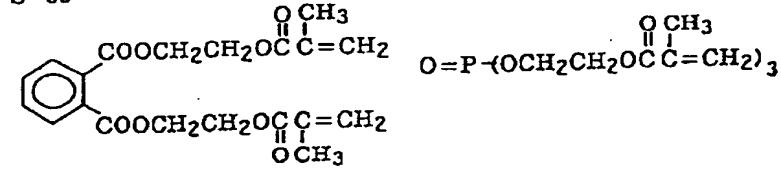
47



48



S-70

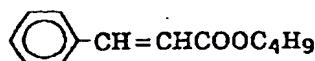


【0069】

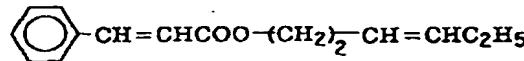
【化27】

49

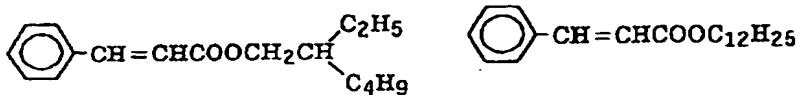
S-71



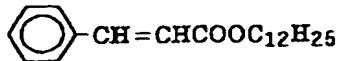
S-72



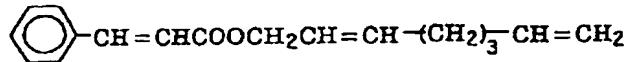
S-73



S-74

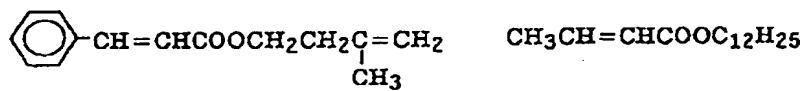


S-75

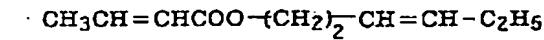


S-76

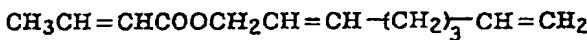
S-77



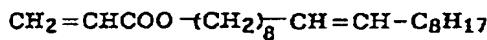
S-78



S-79

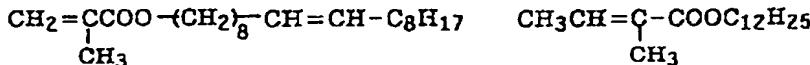


S-80

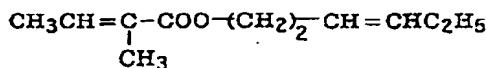


S-81

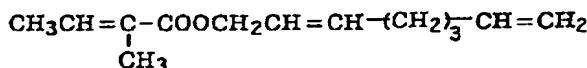
S-82



S-83

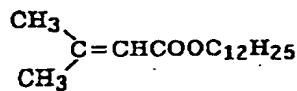


S-84



51

S-85



52

S-86



S-87



S-88



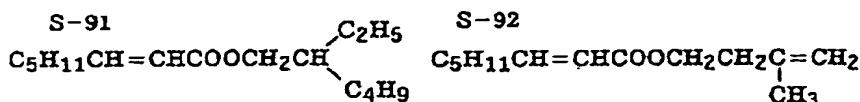
S-89



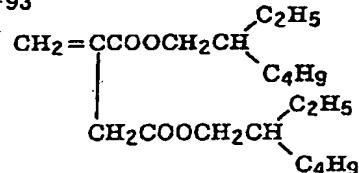
S-90



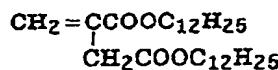
S-91



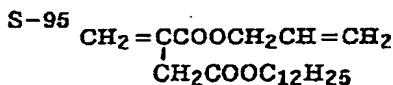
S-93



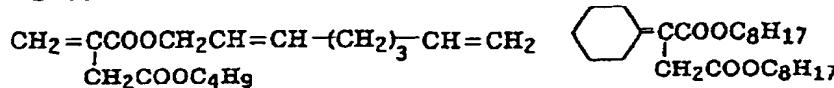
S-94



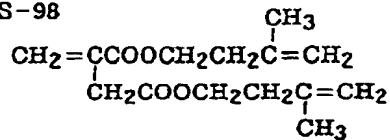
S-95



S-96



S-98

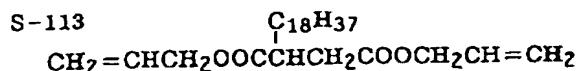


【0071】

【化29】



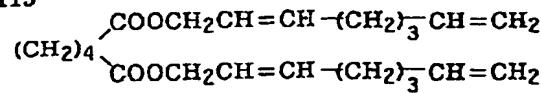
55



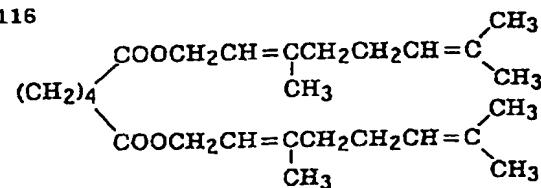
56



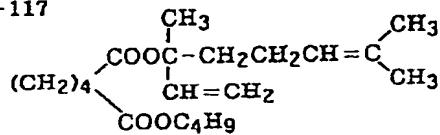
S-115



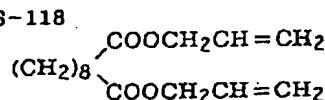
S-116



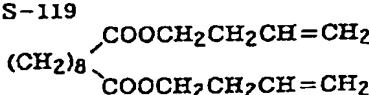
S-117



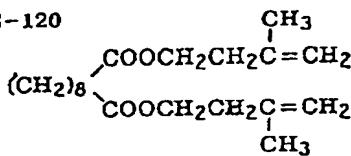
S-118



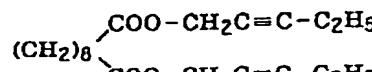
S-119



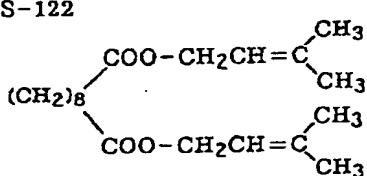
S-120



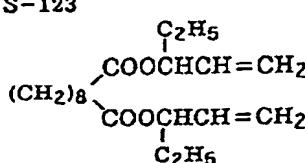
S-121



S-122



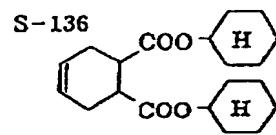
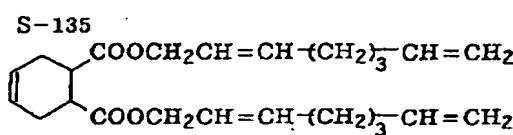
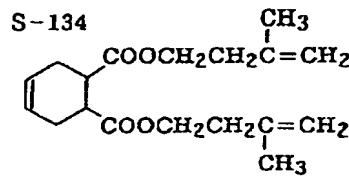
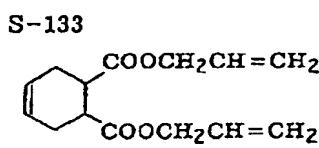
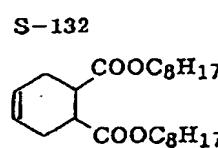
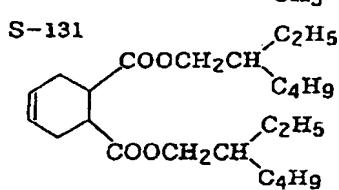
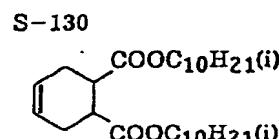
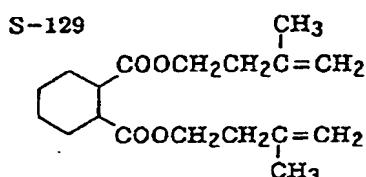
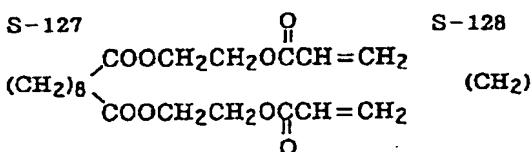
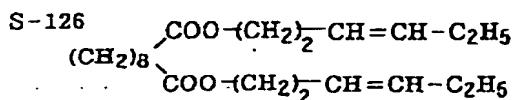
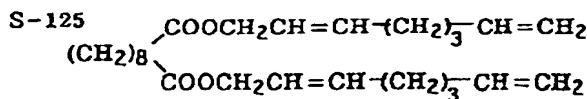
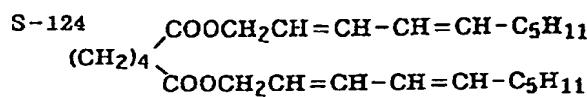
S-123



【0073】

【化31】

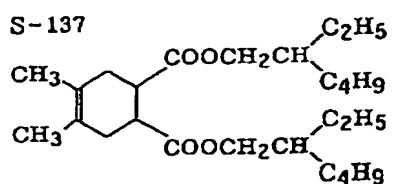
57



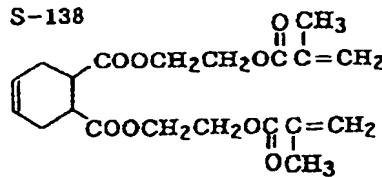
【0074】

【化32】

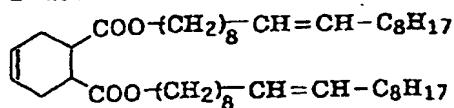
59



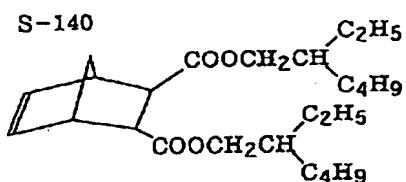
60



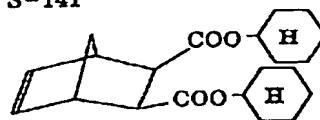
S-139



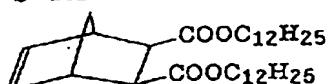
S-140



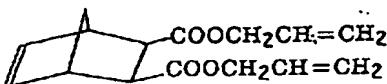
S-141



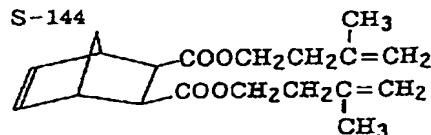
S-142



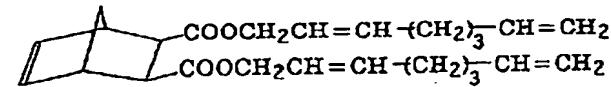
S-143



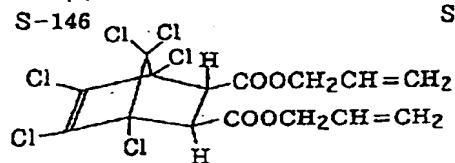
S-144



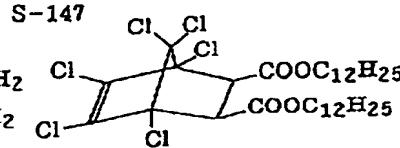
S-145



S-146



S-147

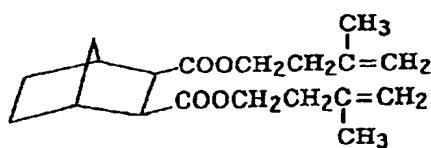


【0075】

【化33】

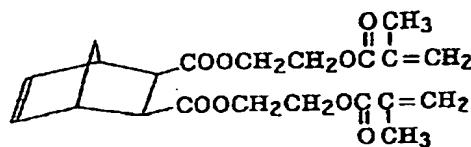
61

S-148

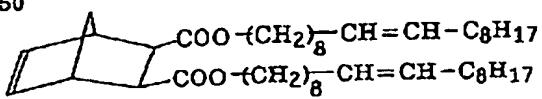


62

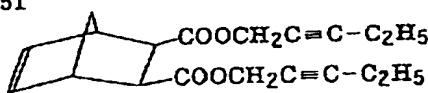
S-149



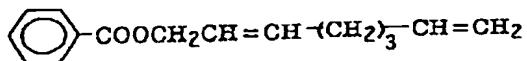
S-150



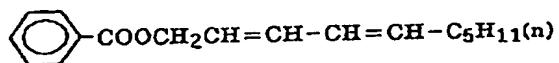
S-151



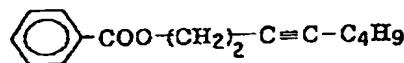
S-152



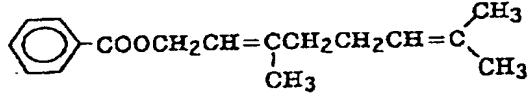
S-153



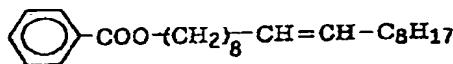
S-154



S-155



S-156

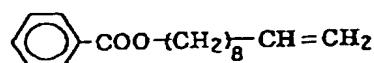


【0076】

【化34】

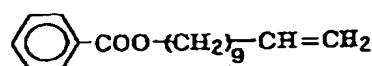
63

S-157

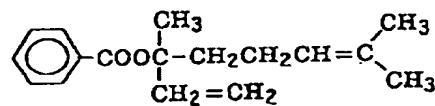


64

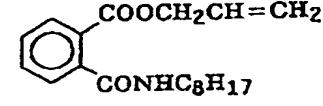
S-158



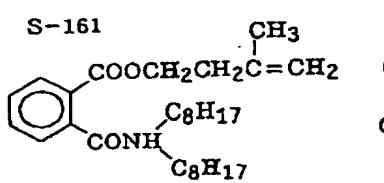
S-159



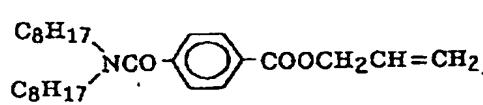
S-160



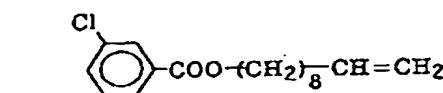
S-161



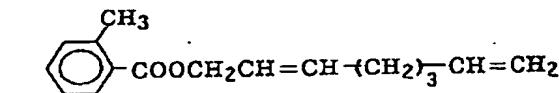
S-162



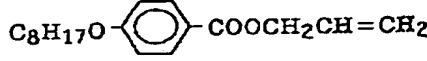
S-163



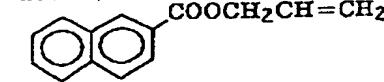
S-164



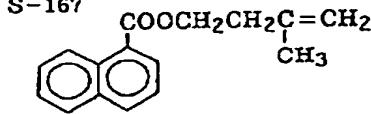
S-165



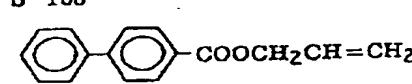
S-166



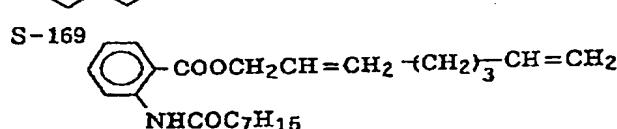
S-167



S-168



S-169

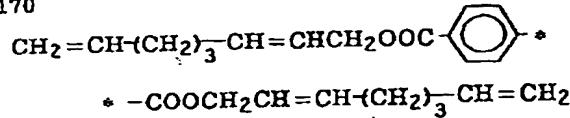


【0077】

【化35】

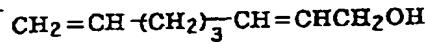
65

S-170

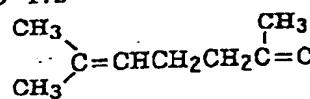


66

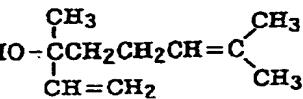
S-171



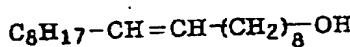
S-172



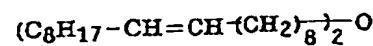
S-173



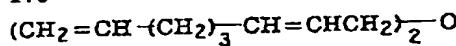
S-174



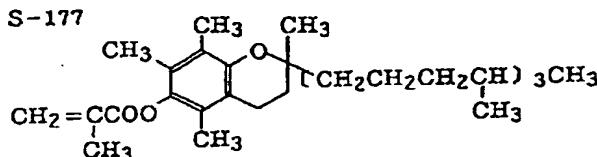
S-175



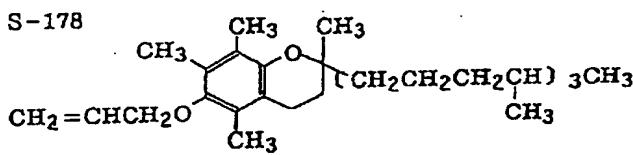
S-176



S-177



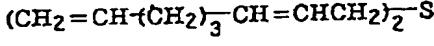
S-178



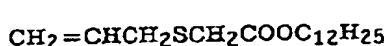
S-179



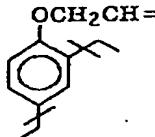
S-180



S-181



S-182

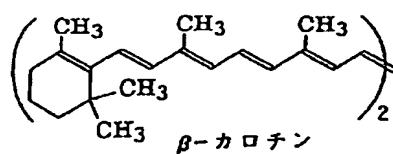


【0078】

【化36】

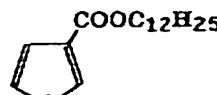
67

S-183

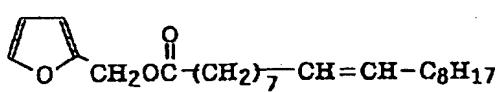


68

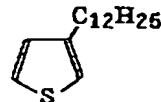
S-184



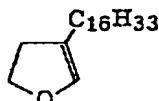
S-185



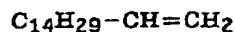
S-186



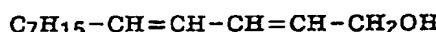
S-187



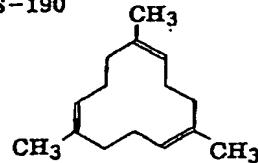
S-188



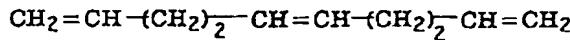
S-189



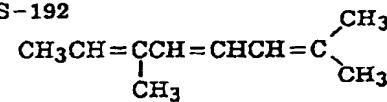
S-190



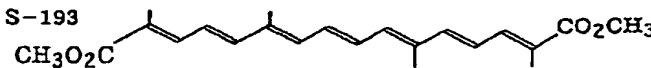
S-191



S-192



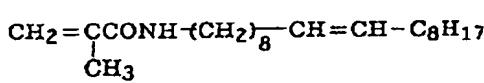
S-193



S-194



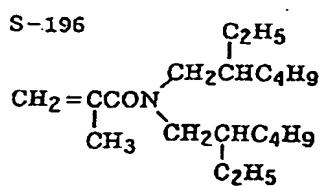
S-195



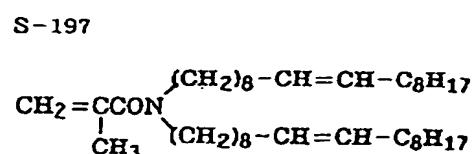
【0079】

【化37】

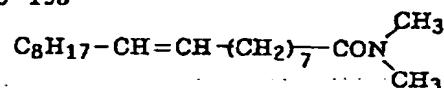
69



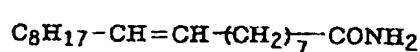
70



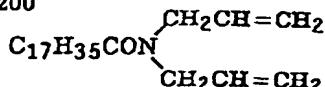
S-198



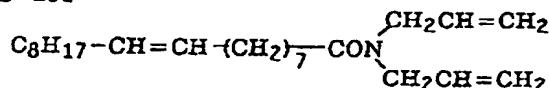
S-199



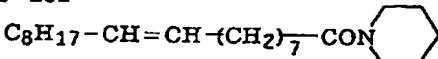
S-200



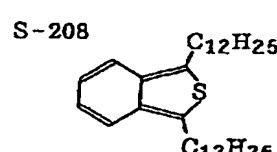
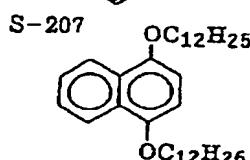
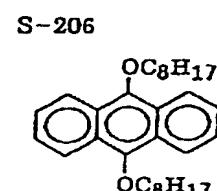
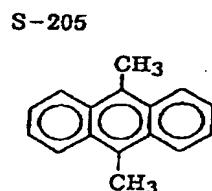
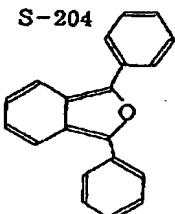
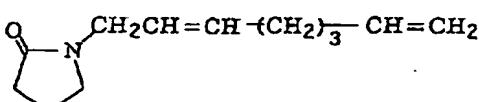
S-201



S-202

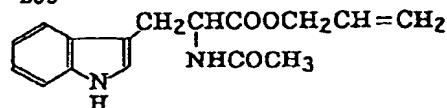


S-203



【0080】

【化38】

71  
S-209

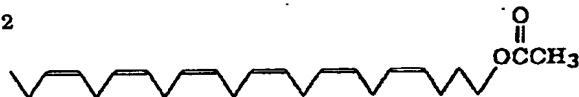
S-210



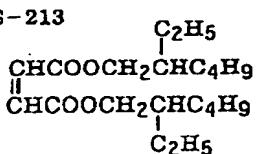
S-211



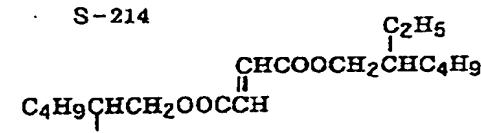
S-212



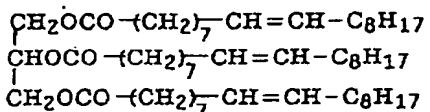
S-213



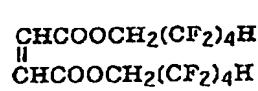
S-214



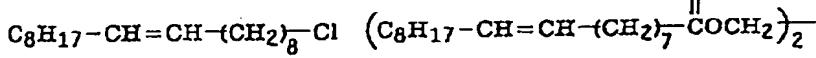
S-215



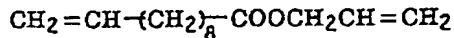
S-216



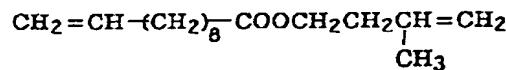
S-217



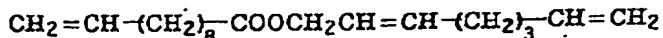
S-219



S-220



S-221



【0081】本発明の感光材料は、本発明のカプラーを含有する層を支持体上に少なくとも1層有すればよく、本発明のカプラーを含有する層としては、支持体上の親水性コロイド層であればよい。一般的な感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつこの順で塗設して構成することができるが、これと異なる順序であっても良い。また、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を前記の感光性乳剤層の少なくとも一つの代わりに用いることもできる。これらの感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカプラーを含有させることで減色法の色再現を行うことができる。但し、感光性乳剤層とカラーカプラーの発色色相とは、上記のような対応を持たない構成としても良い。本発明においては特に赤感性ハロゲン化銀乳剤

層にシアンカプラーとして使用することが好ましい。本発明のカプラーの感光材料中の含有量は、同一層中のハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル～1モルが適當であり、好ましくは、 $2 \times 10^{-3}$ モル～ $5 \times 10^{-1}$ モルである。

【0082】本発明のカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入でき、高沸点有機溶媒（必要に応じて低沸点有機溶媒を併用）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、特開平5-313327号、同5-323539号、同5-323541号、特願平5-17836号、同7-67471号、米国特許第2,322,027号などに記載されている。また、ポリマーフ分散法の1つとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363

号、西獨特許出願第(OLS)2,541,274号、同2,541,230号、特公昭53-41091号及び欧州特許公開第029104号等に記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散についてPCT国際公開第WO88/00723号及び特開平5-150420号等に記載されている。メタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマーが好ましく、特に画像堅牢性の点でアクリルアミド系ポリマーが好ましい。

【0083】本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物は主として高沸点有機溶媒として機能するものである。ここで、高沸点とは常圧で175℃以上の沸点をいう。本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物の使用量は、目的に応じて変化させることができ、特に限定されない。使用量としては、感光材料1m<sup>2</sup>当たり、0.0002g～20gが好ましく、0.001g～5gがより好ましく、一般式(I)で表されるカプラーに対して、重量比で、0.1～9の範囲が好ましく、0.2～8の範囲がより好ましく、0.3～7の範囲がさらに好ましい。

【0084】本発明のカプラーと含炭素-炭素不飽和結合化合物とからなる親油性微粒子分散物の分散媒体に対する使用量は、好ましくは重量比で分散媒体1に対して2～0.1、更に好ましくは、1.0～0.2の範囲である。ここで分散媒体としては、例えばゼラチンが代表的であり、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーが挙げられる。親油性微粒子分散物は、本発明のカプラーおよび含炭素-炭素不飽和結合化合物及び写真有用試薬の他、目的に応じて種々の化合物を含有することができる。

【0085】本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物は本発明のカプラーと同一親油性微粒子中に存在するが、本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物を用いて本発明のカプラーを溶解し、分散媒体と乳化分散させることで達成される。親油性微粒子の大きさは、0.001～1.0μmが好ましく、更に好ましくは0.05～0.30μmである。微粒子のサイズが大きいとカプラーの発色効率が低下したり、感光材料の表面の光沢性が悪化するなどの問題を起こしやすく、サイズが小さすぎると分散物の粘度が上昇し、製造時に取扱いにくくなる。本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物は、従来公知の高沸点有機溶媒と併用しうる。これら公知の高沸点有機溶媒を併用する場合、高沸点有機溶媒の全量に対して、本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物は、重量比で、好ましくは10%以上100%以下、さらに好ましくは30%以上100%以下使用する。併用するのに好ましい高沸点有機溶媒は誘電率が2.0以上7.0以下、更に好ましくは3.0以上6.0以下のものである。

【0086】本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物と併用しうる高沸点溶媒の例は、米国特許第2,322,027号等に記載されている。常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒の具体例としては、フタル酸エステル類

【例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート】、リン酸又はホスホン酸のエステル類(【例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリキクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート】)、安息香酸エステル類(【例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート】)、アミド類(【例えば、N,N-ジエチルデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン】)、スルホンアミド類(【例えば、N-ブチルベンゼンスルホンアミド】)、アルコール類又はフェノール類(【イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール】)、脂肪族カルボン酸エステル類(【例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレート】)、アニリン誘導体(【N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン等】)、炭化水素類(【例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン】)、塩素化パラフィン類等が挙げられる。特にリン酸エステル類や特願平5-17836号、同7-67471号に記載の水素供与性化合物が色相の点で優れており、好ましく用いることができる。

【0087】また補助溶媒としては、沸点が30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤等が使用でき、典型例としては、【例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド】が挙げられる。

【0088】本発明のカプラーを用いた場合の光堅牢性を改良するためには、特開平5-150426号、同5-150424号、同5-150423号に記載の化合物を用いることができる。特に、特開平5-150424号に記載の化合物と同5-150423号に記載の化合物を併用して用いるとその効果が著しい。また、特に低発色濃度部の光堅牢性や白地の光ステイン改良に対しては、特開平5-204110号に記載のシアンカプラーを併用したり、米国特許第4,797,350号等に記載の化合物を用いると改良効果が著しい。

【0089】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材(添加剤など)および写真構成層(層配置など)、並びにこの感光材料を処理するために適用

される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許E P 0, 355, 660A2号に記載されているもの、特に欧州特許E P 0, 355, 660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。

【0090】更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158-431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0091】本発明に用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀、沃臭化銀などを用いることができるが、特に迅速処理の目的には沃化銀を実質的に含まない塩化銀含有率が90モル%以上100モル%以下、更には95モル以上100モル%以下、特に98モル以上100モル%以下の塩臭化銀又は純塩化銀乳剤の使用が好ましい。

【0092】また、本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許E P 0, 337, 490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上（より好ましくは14重量%以上）含有させるのが好ましい。

【0093】また、本発明に係わる感光材料は、カプラーと共に欧州特許E P 0, 277, 589A2号に記載のような色像保存性改良化合物を使用するのが好ましい。特にピラゾロアゾール系マゼンタカプラーとの併用が好ましい。

【0094】即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物（F）および/又は発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物（G）を同時又は単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

【0095】また、本発明に係わる感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や\*

#### [乳剤層]

塩臭化銀乳剤（前記）

カプラー（表A中に記載したカプラー）

\*細菌を防ぐために、特開昭63-271247号に記載のような防微剤を添加するのが好ましい。

【0096】また、本発明に係わる感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

【0097】本発明に係わる感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されてもよい。露光方法としては低照度露光でも高照度短時間露光でもよく、特に後者の場合には一画素当りの露光時間が10<sup>-4</sup>秒より短いレーザー走査露光方式が好ましい。また、露光に際して、米国特許第4,880,726号に記載のバンド・ストップフィルターを用いるのが好ましい。これによって光混色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

#### 【0098】

【実施例】以下に、実施例を使って本発明を具体的に説明するが、もちろん本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0099】実施例1

下塗りをしたポリエチレンテレフタレート支持体を用いて、以下に示す層構成の評価用の単層感光材料101を作製した。

（乳剤層塗布液調製）カプラー1.85mmol、酢酸エチル1.0ml及びジブチルフタレート（溶媒）、トリクロジルホスフェート（溶媒）をカプラーに対してそれぞれ1

0.0重量%加えて溶解した。この溶液を1.0%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3mlを含む1.4%ゼラチン水溶液3.3gに乳化分散させた。一方、塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.65μmの大サイズ乳剤と0.55μmの小サイズ乳剤との3:7混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を粒子表面の一部に局在含有）を調製した。この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して行われた。前記乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように乳剤層塗布液を調製した。なお、硬膜剤として1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジン酸ナトリウムを用いた。

（層構成）以下に、本実験に用いた試料の層構成を示す。（数字は1当たりの塗布量を示す。）

#### 【0100】【支持体】

ポリエチレンテレフタレート支持体

3.0mmol

1.0mmol

77

ジブチルフタレート  
トリクロレジルホスフェート  
ゼラチン

(カプラーに対して 100 重量%)  
(カプラーに対して 100 重量%)

5. 5 g

### 〔保護層〕

## ゼラチン

## ポリビニルアルコールのアクリル変成共重合体 (変成度 17%)

2. 5 g

流動パラフィン 0.15 g  
0.03 g

0.15 g

## 流動パラフィン

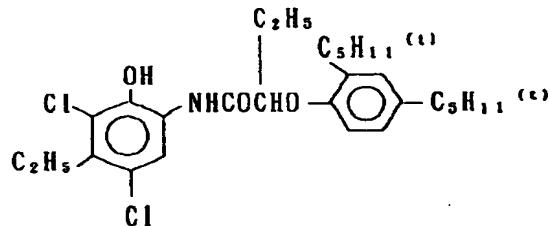
0. 03 g

【0101】以下に、本実施例で使用した比較用カプラ \* 【0102】

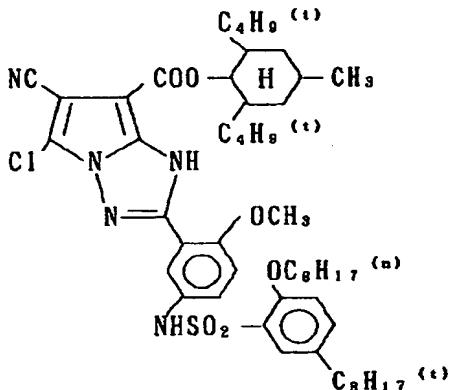
—及び本発明のカプラーの構造を示す。 \* 10 【化 3 9】

(比較カプラー)

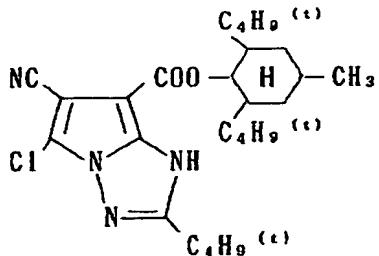
E x - 1



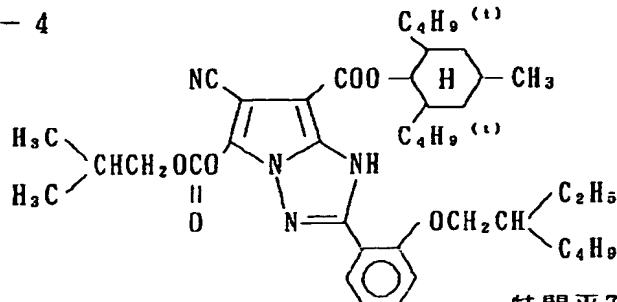
E x - 2



Ex - 3



E x - 4



【0103】以下のようにして作製した試料101に対しシアンカプラーおよび高沸点有機溶媒を表Aに示すように変更した他は試料101とまったく同様にして試料102～110を作製した。但し、カプラーは1/2モル量で置き換え、かつハロゲン化銀量も1/2になるように変更した。上記の試料に対して光学ウェッジを使って階調露光を与えた後、以下の処理工程、処理液を使\*

## (処理液組成)

## [発色現像液]

蒸留水	800ml
トリエタノールアミン	8.1g
ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g
臭化カリウム	0.05g
塩化ナトリウム	0.5g
炭酸水素ナトリウム	3.9g
亜硫酸ナトリウム	0.13g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g
炭酸カリウム	18.7g
水を加えて	1000ml
pH	10.15

## 【0106】

## [漂白定着液]

蒸留水	400ml
チオ硫酸アンモニウム (700g/リットル)	150ml
硫酸ナトリウム	18.0g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム	55.0g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1000ml
pH	6.70

【0107】処理後の試料の赤色光光学濃度を測定し、最大発色濃度D<sub>max</sub>を求めた。また、シアン濃度1.0を与える点のイエロー濃度をX-Rite 310濃度計(X-Rite Company製)で測定した。このイエロー濃度が低い程、副吸収が少なく、色相的に優れることを示す。次にこれらの試料を20万ルックスのXe光源(5時間明/1時間暗の間欠照射)下で、380nmで約50%をカットできるシャープカットフィルターを通して5日間※

\*って処理を行なった。

## 【0104】(処理工序)

処理工序	温 度	時 間
カラー現像	35℃	40秒
漂白定着	35℃	40秒
水洗	35℃	90秒

## 【0105】

蒸留水	800ml
トリエタノールアミン	8.1g
ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g
臭化カリウム	0.05g
塩化ナトリウム	0.5g
炭酸水素ナトリウム	3.9g
亜硫酸ナトリウム	0.13g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g
炭酸カリウム	18.7g
水を加えて	1000ml
pH	10.15

※光照射を行なった。光照射後の試料の赤色光光学濃度を再び測定し光照射後の色像残存率を求めた。色像残存率はD<sub>max</sub>部とD<sub>max</sub>の1/5の発色濃度を示す低濃度部の2点について評価し、初濃度を100%としたときの百分率で表Aに示した。

## 【0108】

## 【表1】

表 A

試料 No.	カプラー	高沸点 有機溶媒 †	色 相 (Y/C)	D <sub>MAX</sub>	色像残存率		備 考
					D <sub>MAX</sub>	1/5 D <sub>MAX</sub>	
101	Ex-1	Solv-A	0.250	2.04	88	84	比較
102	Ex-2	Solv-A	0.173	2.14	85	56	"
103	Ex-3	Solv-A	0.172	2.01	89	67	"
104	Ex-4	Solv-A	0.175	2.10	80	78	"
105	(1)	Solv-A	0.174	2.42	90	82	本発明
106	(2)	Solv-A	0.173	2.40	90	81	"
107	(6)	Solv-A	0.172	2.41	91	82	"
108	(11)	Solv-A	0.173	2.40	92	82	"
109	(18)	Solv-A	0.173	2.42	90	78	"
110	(25)	Solv-A	0.172	2.42	92	80	"
111	(1)	Solv-A /S-1	0.173	2.43	91	86	"
112	(1)	Solv-A /S-2	0.173	2.43	92	87	"
113	(1)	Solv-A /S-46	0.174	2.42	90	86	"
114	(1)	Solv-A /S-57	0.174	2.42	90	87	"
115	(1)	Solv-A /S-125	0.173	2.43	92	85	"
116	(1)	Solv-A /S-131	0.173	2.43	92	85	"
117	(31)	Solv-A	0.174	2.40	91	80	"

† 高沸点有機溶媒:Solv-A(トリクロロエチレン/ブチルブタレート=1/1)

試料No. 111～116においてはSolv-Aに対し、本発明の含炭素-炭素不飽和結合化合物を30重量%置き換えた。

【0109】表Aより明らかなように試料101に対し試料102～116は色相が優れている。しかしながら、試料102～104は低濃度部での光堅牢性が著しく悪く、比較試料101に対して明らかに劣っている。一方、本発明のカプラーを使用した試料105～116は色相が優れているのはもちろんであるが、低濃度部の光堅牢性が改良され、高濃度部の残存率とほとんど変わらなくなっていることがわかる。本発明のカプラーは、  
40 色相および光堅牢性の点で明らかに優れていると言え \*

\*。そのなかでも炭素-炭素不飽和結合を有する本発明の化合物を併用すると低発色濃度部の光堅牢性が更に改良されることもわかる。

【0110】次に試料101～110を前記と同様に露光、処理した後、100℃の条件下で10日間保管し、最大発色濃度における色像残存率を評価した。その結果を表Bに示した。

【0111】  
【表2】

表 B

試料 No.	カプラー	色像残存率 (100°C)	備考
101	Ex-1	64%	比較
102	Ex-2	87%	"
103	Ex-3	89%	"
104	Ex-4	85%	"
105	(1)	94%	本発明
106	(2)	93%	"
107	(6)	93%	"
108	(11)	92%	"
109	(18)	92%	"
110	(25)	94%	"
111	(31)	93%	"

【0112】表Bより本発明のカプラーを使用した試料105~110は比較カプラーEx-1を使用した試料101に対して熱堅牢性が優れているのはもちろんであるが本発明外のピロロトリアゾールカプラーを使用した試料102~104に対してもさらに堅牢性が改良されていることが分かる。

#### 【0113】実施例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー印画紙(201)を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

#### 【0114】第五層塗布液調製

シンカプラー(Ex-C)310g、色像安定剤(Cp d-1)100g、色像安定剤(Cp d-5)100g、色像安定剤(Cp d-6)10g、色像安定剤(Cp d-8)10g、色像安定剤(Cp d-9)100g、色像安定剤(Cp d-10)100g、紫外線吸収剤(UV-2)100g、溶媒(Solv-2)250g、溶媒(Solv-4)250gを酢酸エチル360mlに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム60ml及びアスコルビン酸5gを含む16%ゼラチン水溶液2000gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。乳化物の平均粒子サイズは0.15\*

\*  $\mu\text{m}$ であった。一方、塩臭化銀乳剤C(立方体、平均粒子サイズ0.50  $\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤Cと0.41  $\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤Cとの1:4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀粒子からなる)が調製された。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素GおよびHが銀1モル当り大サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ $1.2 \times 10^{-4}$ 、 $6.0 \times 10^{-5}$ モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加され最適に行われた。前記の乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cと混合溶解し、以下に示す組成となるように第五層塗布液を調製した。

【0115】第五層以外の第一層から第七層用の塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にCp d-14とCp d-15をそれぞれ全量が $25.0\text{mg}/\text{m}^2$ と $50.0\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。

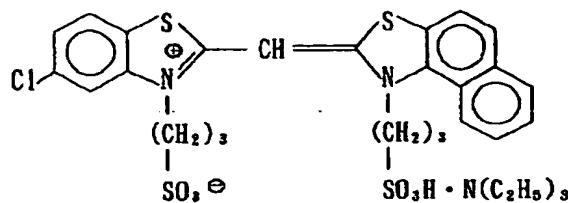
【0116】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

#### 【0117】

【表3】

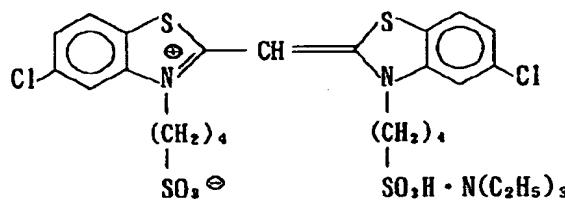
## 青感性乳剤層

## 増感色素A



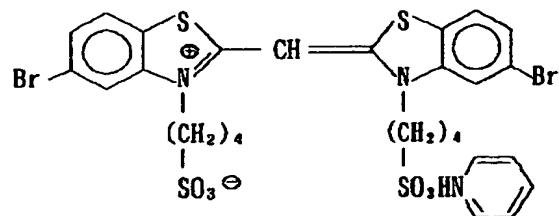
および

## 増感色素B



および

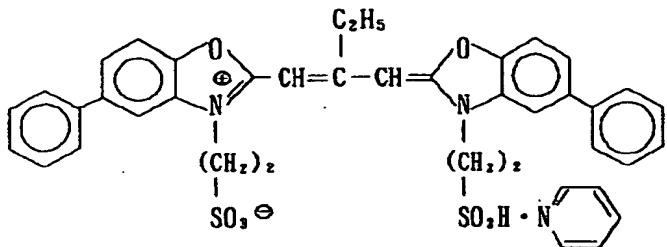
## 増感色素C



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々1.4×  
 $10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 $1.7 \times 10^{-4}$ モル)

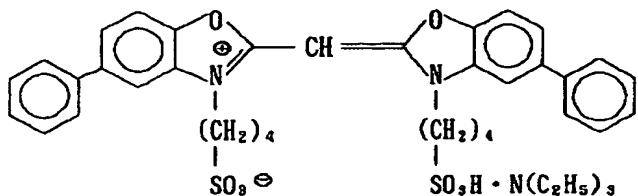
## 緑感性乳剤層

## 増感色素D



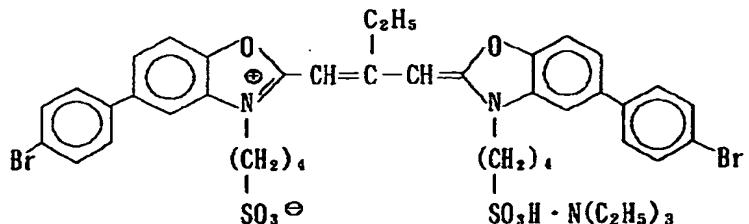
(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては3.0  
 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては3.6 $\times 10^{-4}$ モル)

## 増感色素E



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、4.0 $\times$   
 $10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては、7.0 $\times 10^{-5}$ モル)

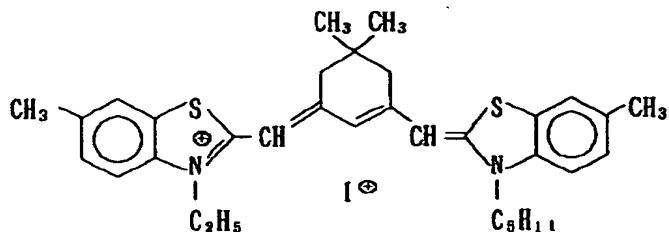
## 増感色素F



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては2.0  
 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては2.8 $\times 10^{-4}$ モル)

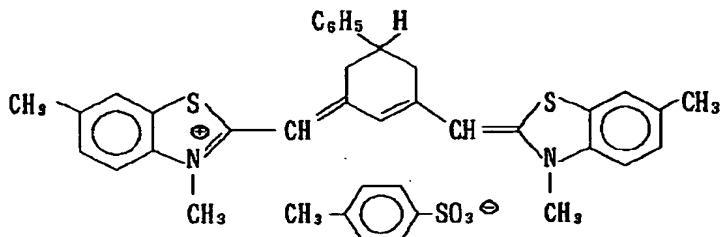
## 赤感性乳剤層

## 増感色素G



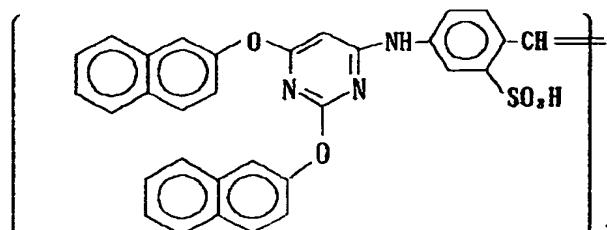
(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、 $1.0 \times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては、 $1.2 \times 10^{-4}$ モル)

## 増感色素H



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、 $5.0 \times 10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては、 $6.0 \times 10^{-5}$ モル)

更に、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり $2.6 \times 10^{-3}$ モル添加した。

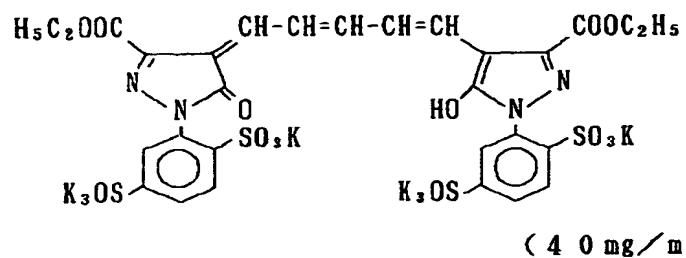
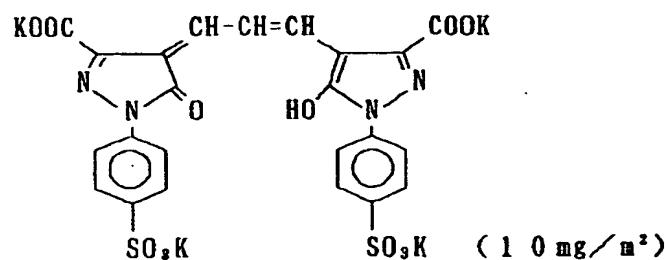
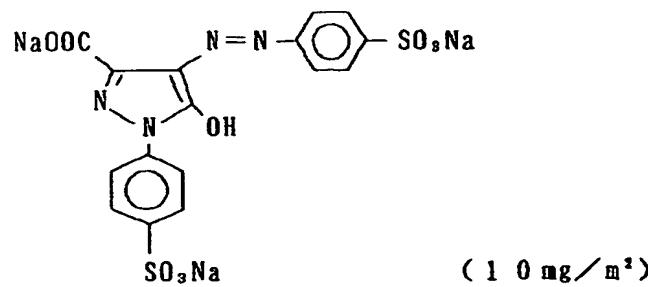


【0120】また青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8.5 \times 10^{-4}$ モル、 $7.7 \times 10^{-4}$ モル及び $2.5 \times 10^{-4}$ モル添加した。また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-\*

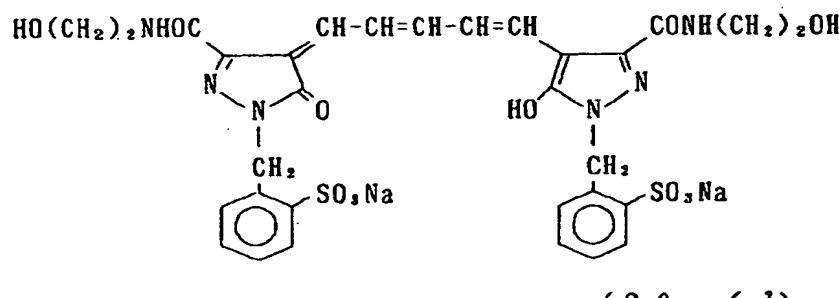
\* 1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$ モルと $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。また、イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0121】

【化40】



および



【0122】(層構成) 以下に各層の層構成を示す。数字は塗布量( $g/m^2$ )を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

\* [0 1 2 3]  
[表6]

\*

支持体	
ポリエチレンラミネート紙	
〔第一層側のポリエチレンに14重量%の白色顔料(TiO <sub>2</sub> )と育味染料(群青)を含む〕	
第一層(青感性乳剤層)	
塩臭化銀(立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤Aと、0.70μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(Agモル比)。	
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤ともAgBr 0.3モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀からなる)	0.30
ゼラチン	1.46
イエローカブラー(Exy)	0.68
色像安定剤(Cpd-1)	0.10
色像安定剤(Cpd-2)	0.05
色像安定剤(Cpd-3)	0.12
溶媒(Solv-1)	0.20
溶媒(Solv-5)	0.05
第二層(混色防止層)	
ゼラチン	1.10
混色防止剤(Cpd-4)	0.10
溶媒(Solv-7)	0.05
溶媒(Solv-2)	0.15
溶媒(Solv-3)	0.25
溶媒(Solv-1)	0.05
溶媒(Solv-9)	0.05

【0124】

【表7】

## 第三層(感光性乳剤層)

塩臭化銀(立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤Bと、0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(Agモル比)。	
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤ともAgBr 0.8モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀からなる)	0.13
ゼラチン	1.45
マゼンタカプラー(ExM)	0.18
色像安定剤(Cpd-5)	0.02
色像安定剤(Cpd-2)	0.01
色像安定剤(Cpd-6)	0.01
色像安定剤(Cpd-7)	0.01
色像安定剤(Cpd-8)	0.08
紫外線吸収剤(UV-1)	0.15
溶媒(Solv-3)	0.20
溶媒(Solv-4)	0.15
溶媒(Solv-6)	0.15
溶媒(Solv-8)	0.15
溶媒(Solv-9)	0.15

【0125】

【表8】

第四層(混色防止層)	
ゼラチン	0. 88
混色防止剤(Cpd-4)	0. 08
溶媒(Solv-7)	0. 04
溶媒(Solv-2)	0. 12
溶媒(Solv-3)	0. 20
溶媒(Solv-1)	0. 04
溶媒(Solv-9)	0. 04
第五層(赤感性乳剤層)	
塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.50μmの大サイズ乳剤Cと、0.41μmの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、0.09と0.11。各サイズ乳剤ともAgBr 0.8モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀からなる)	0. 20
ゼラチン	1. 40
シアンカブラー(ExC)	0. 31
紫外線吸収剤(UV-2)	0. 10
色像安定剤(Cpd-9)	0. 10
添加剤(Cpd-10)	0. 10
色像安定剤(Cpd-5)	0. 10
溶媒(Solv-2)	0. 25
色像安定剤(Cpd-8)	0. 01
色像安定剤(Cpd-6)	0. 01
溶媒(Solv-4)	0. 25
色像安定剤(Cpd-1)	0. 10

【0126】

【表9】

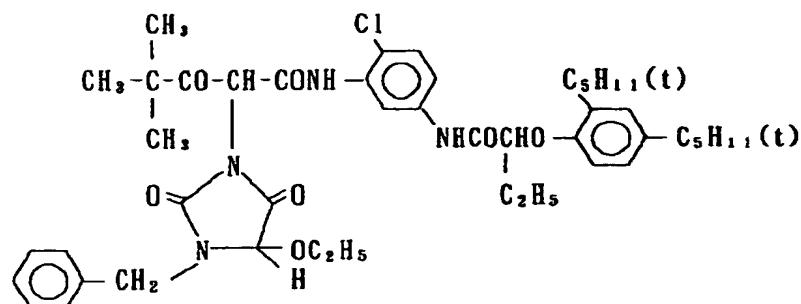
第六層(紫外線吸収層)	
ゼラチン	0. 55
紫外線吸収剤(UV-1)	0. 38
色像安定剤(Cpd-12)	0. 10
色像安定剤(Cpd-5)	0. 02
溶媒(Solv-9)	0. 05
第七層(保護層)	
ゼラチン	1. 13
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0. 05
流動パラフィン	0. 02
色像安定剤(Cpd-13)	0. 01

【0127】

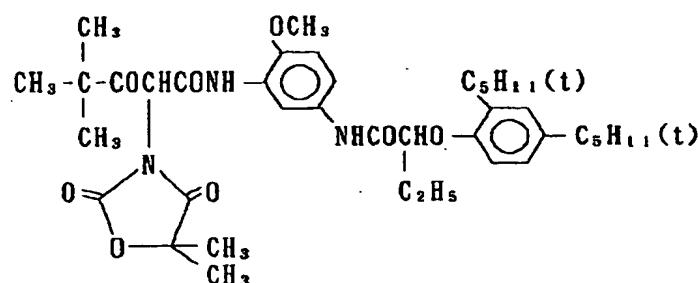
【化41】

99

(E x Y) イエローカラー

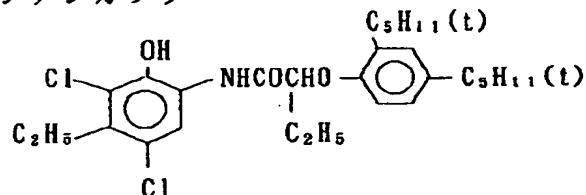


と



の 1 : 1 混合物

(E x C) シアンカラー



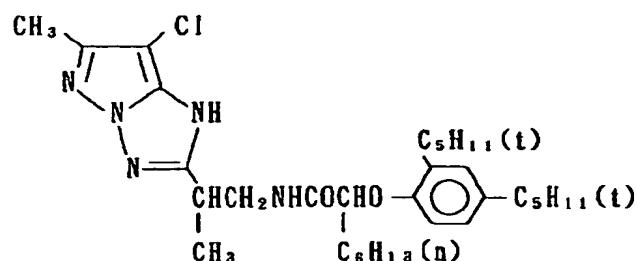
【0128】

【化42】

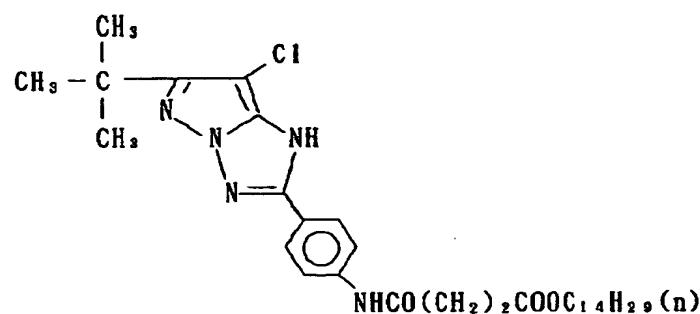
101

### (E x M) マゼンタカプラー

102



七



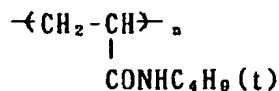
### との 1 : 1 混合物 (モル比)

〔0129〕

【化 4 3】

103

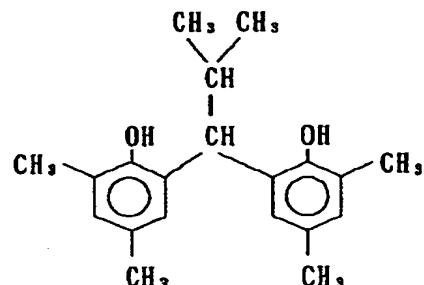
### (C p d - 1) 色像安定剂



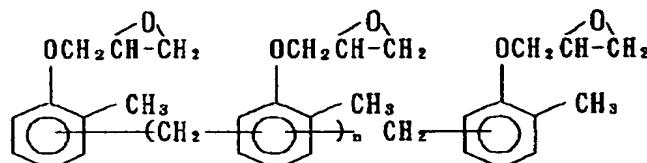
数平均分子量 60.000

104

### (C p d - 2) 色像安定剂



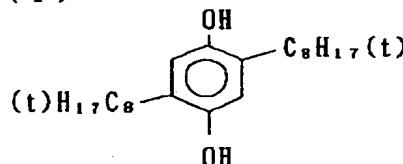
### (C p d - 3) 色像安定剂



$n = 7 \sim 8$  (平均値)

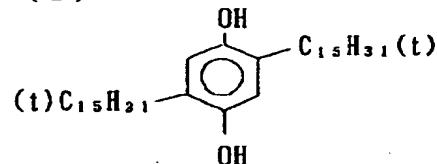
### (C p d - 4) 混色防止剂

(1)



(HQ-1)

( 2 )



(HQ-2)

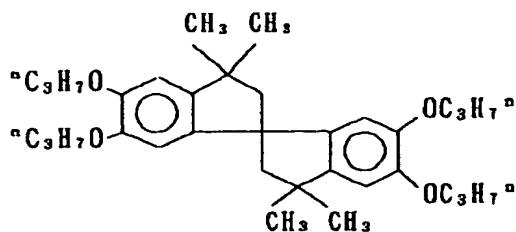
(1)、(2)の1:1(モル比)混合物

[0130]

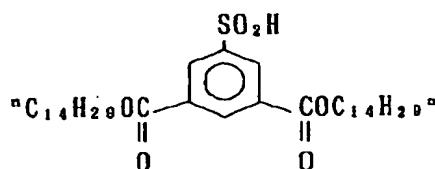
#### 【化 4 4】

105

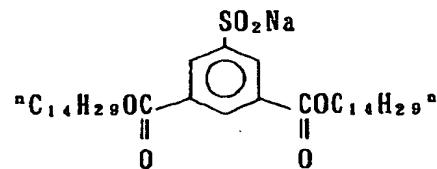
## (C p d - 5) 色像安定剤



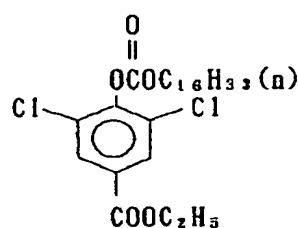
## (C p d - 6) 色像安定剤



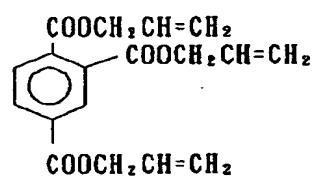
## (C p d - 7) 色像安定剤



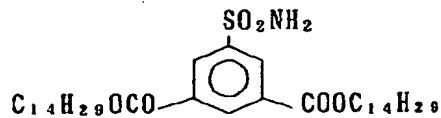
## (C p d - 8) 色像安定剤



## (C p d - 9) 色像安定剤



## (C p d - 1 0) 添加剤

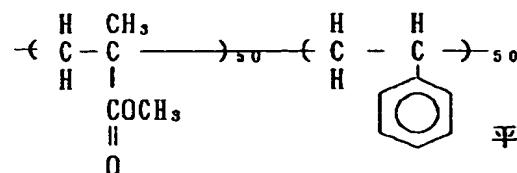


【0131】

【化45】

107

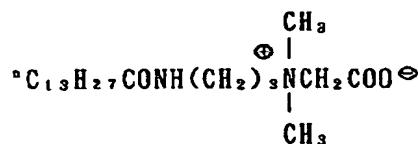
## (C p d - 1 2) 色像安定剤



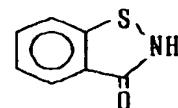
108

平均分子量約 60.000

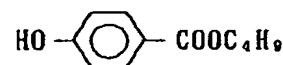
## (C p d - 1 3) 色像安定剤



## (C p d - 1 4) 防腐剤



## (C p d - 1 5) 防腐剤



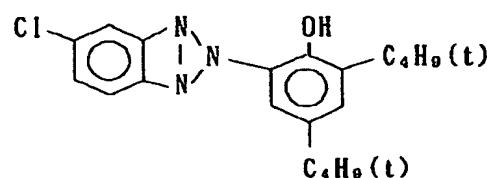
【0132】

【化46】

109

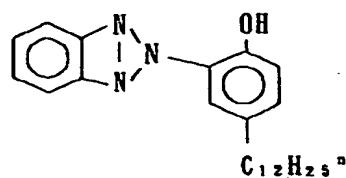
## (UV-1) 紫外線吸収剤

(1)

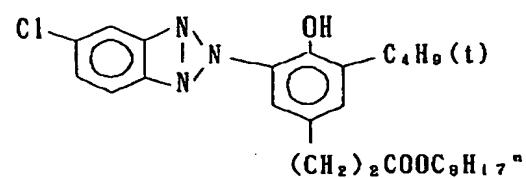


110

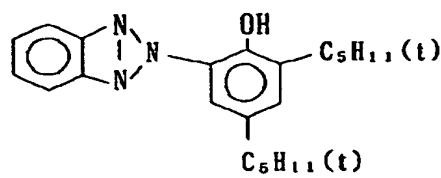
(2)



(3)



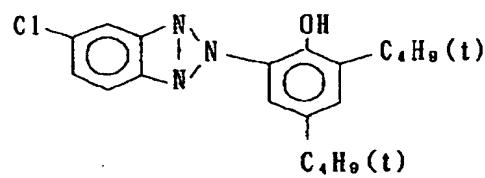
(4)



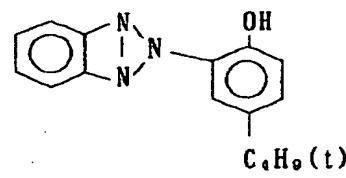
(1), (2), (3), (4) の 1 : 5 : 10 : 5 の混合物 (重量比)

## (UV-2) 紫外線吸収剤

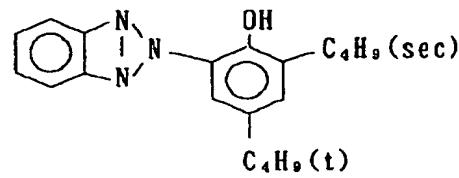
(1)



(2)



(3)



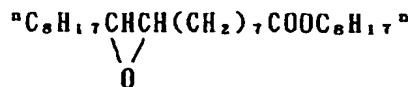
(1), (2), (3) の 1 : 2 : 2 の混合物 (重量比)

【0133】

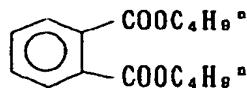
【化47】

111

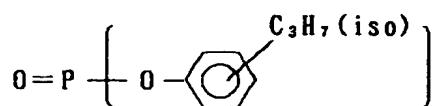
### (Solv-1) 溶媒



### (Solv-2) 溶媒



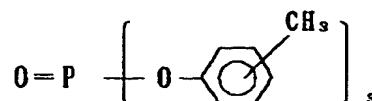
### (Solv-4) 溶媒



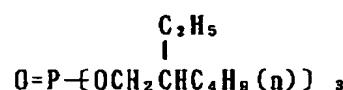
### (Solv-6) 溶媒



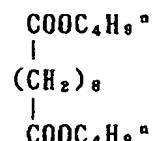
### (Solv-3) 溶媒



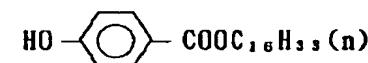
### (Solv-5) 溶媒



### (Solv-8) 溶媒



### (Solv-9) 溶媒



【0134】上記試料201に対して表Cに記載のシアソカプラーを1/2モル量になる様に置き換えかつハロゲン化銀乳剤の塗布量を1/2とした他は試料201とまったく同様にして試料202~210を作製した。まず、試料201を127mm巾のロールに加工し、感光計(富士写真フィルム株式会社製FWH型、光源の色温度

\* 3200° K) を使用して塗布銀量の約 35% が現像され、グレイを与える様な露光を行った。

【0135】その後、上記感光材料を富士写真フィルム(株)製プリンタープロセサー PP1820Vを用いて下記処理工程にてカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5°C	45秒	73ミリリットル
漂白定着	35°C	45秒	60ミリリットル**
リンス(1)	35°C	30秒	—
リンス(2)	35°C	30秒	—
リンス(3)	35°C	30秒	360ミリリットル
乾燥	80°C	60秒	

\*感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりの補充量

\*\*上記60ミリリットルに加えて、リンス(1)より感光材料1畳当たり  
120ミリリットルを漬け込んだ

(リンスは(3)から(1)への3タンク向流方式とした)

## 【0136】各処理液の組成は以下の通りである。

〔カラー現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	800ミリリットル	800ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸	3.0 g	3.0 g
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5 g	0.5 g
トリエタノールアミン	12.0 g	12.0 g
塩化カリウム	6.5 g	—
臭化カリウム	0.03 g	—
炭酸カリウム	27.0 g	27.0 g
蛍光増白剤 (WHITEX 4 住友化学製)	1.0 g	3.0
亜硫酸ナトリウム	0.1 g	0.1 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	5.0 g	10.0 g
トリイソプロピルナフタレン(β)	0.1 g	0.1 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3 /2硫酸・1水塩	5.0 g	11.5 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/水酸化カリウム 及び硫酸にて調整)	10.00	11.00

## 【0137】

〔漂白定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	600ミリリットル	150ミリリットル
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)	93ミリリットル	230ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	40 g	100 g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム	55 g	135 g
エチレンジアミン四酢酸	5 g	12.5 g
硝酸(6.7%)	30 g	65 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/酢酸及びアンモニア水にて調整)	5.8	5.6

## 【0138】

〔リンス液〕(タンク液と補充液は同じ)	
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g
脱イオン水(導電率5 μs/cm以下)	1000ミリリットル
pH	6.5

【0139】次に試料201～210に対して光学ウェッジを使って赤色光で階調露光し、前記処理液で現像処理を行なった。各試料に対し、10万ルックスXe光源(5時間明/1時間暗の間欠照射)下14日間および100℃14日間の条件で色像堅牢性の評価を行なった。

光堅牢性の評価は初濃度2.0および0.5の2点で熱堅牢性は初濃度2.0で行なった。その結果を表Cに示した。また熱堅牢性については白地部の着色量の変化を青色光学濃度で測定し、△D<sub>min</sub>として合わせて表Cに示した。

【0140】

【表10】

表 C

試料 No.	カプラー	光堅牢性		熱堅牢性		備考
		D=2.0	D=0.5	D=2.0	ΔDmin	
201	Ex C	84%	80%	52%	0.16	比較
202	Ex-2	81%	59%	84%	0.20	"
203	Ex-3	86%	72%	88%	0.27	"
204	Ex-4	75%	80%	85%	0.28	"
205	(1)	88%	81%	85%	0.11	本発明
206	(2)	88%	80%	86%	0.12	"
207	(6)	89%	80%	86%	0.12	"
208	(11)	88%	81%	85%	0.11	"
209	(18)	88%	80%	85%	0.11	"
210	(25)	88%	80%	85%	0.11	"
211	(31)	87%	80%	86%	0.12	"

【0141】表Cより本発明のカプラーを使用した試料205~210は試料201に対しては特に熱堅牢性の点で、また、試料202に対しては特に低濃度部の光堅牢性及び熱ステインの点で優れておりトータル性能で明らかに優位にあることがわかる。

【0142】次に試料201~210の処理変動による写真性能の変化を調べるために前記工程において、処理機のラインスピードを早くし、各工程ともに30%時間を短くした迅速処理を行なった。写真性能の評価は前記標準処理で濃度2.3を与える露光量に対する迅速処理時の濃度の百分率で行なった。結果を表Dに示す。

【0143】

【表11】

表 D

試料	カプラー	処理変動耐性	備考
201	Ex C	73%	比較
202	Ex-2	81%	"
203	Ex-3	80%	"
204	Ex-4	75%	"
205	(1)	99%	本発明
206	(2)	96%	"
207	(6)	97%	"
208	(11)	97%	"
209	(18)	96%	"
210	(25)	97%	"
211	(31)	96%	"

\* 【0144】表Dより本発明のカプラーを使用した試料205~210は迅速処理を行なっても発色濃度が高く、優れた感光材料であることが判る。また、ピロロトリアゾールの母核を有していても本発明の置換基を有しない比較用カプラーを使用した感材試料202~204は、迅速処理での発色濃度が低いことがわかる。

【0145】以上本発明のカプラーを使用することで、色相、光堅牢性、熱堅牢性に優れ、かつ処理変動の小さい優れた写真感光材料を提供することが可能となる。

【0146】実施例3

30 実施例2の試料201~210の第1層の組成を以下のように変更した他は試料201~210とまったく同様にして試料301~310を作製した。

【0147】

【表12】

## 第一層(青感性乳剤層)

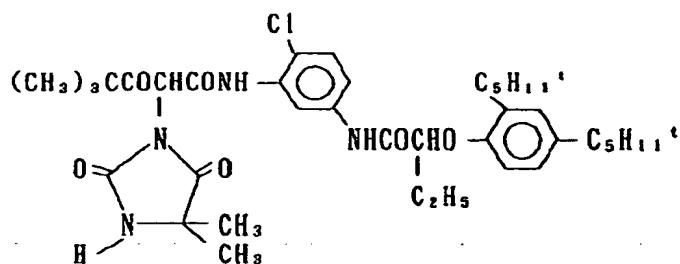
塩臭化銀(立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤Aと、0.70μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(Agモル比)。	
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤ともAgBr 0.3モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀からなる)	0.30
ゼラチン	1.46
イエローカプラー(E x Y-2)	0.60
色像安定剤(Cpd-16)	0.20
色像安定剤(Cpd-2)	0.05
色像安定剤(Cpd-3)	0.12
色像安定剤(Cpd-5)	0.05
溶媒(Solv-3)	0.12
溶媒(Solv-5)	0.12

【0148】

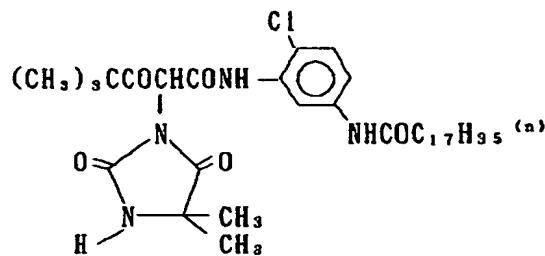
【化48】

119  
E x Y - 2

120

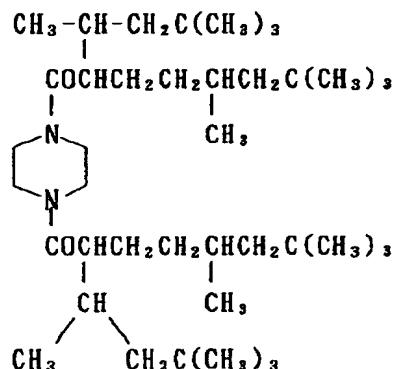


と



の 1 : 1 モル比混合物

C p d - 1 6



【0149】上記、試料についても実施例2とまったく同様の評価を行なったところ、本発明のカプラーを使用した感材は実施例2で示したのと同様に色相、光堅牢性、熱堅牢性の点で優れていることが明らかになった。

【0150】実施例4

\*実施例2の試料201～210の第一層の組成を以下のように変更した他は試料201～210とまったく同様にして試料401～410を作製した。

【0151】

\*40 【表13】

## 第一層（有感性乳剤層）

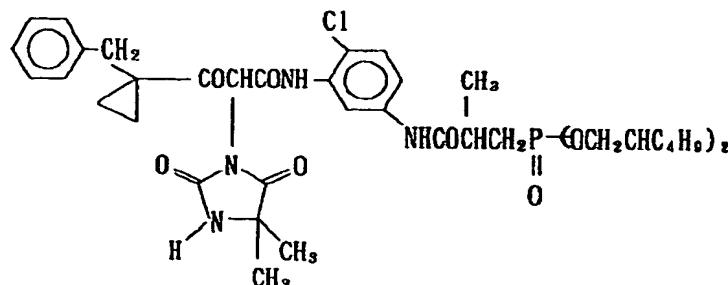
塩臭化銀（立方体、平均粒子サイズ0.88 μmの大サイズ乳剤Aと、0.70 μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物（A gモル比）。	
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤ともA gBr 0.3モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀からなる）	0.30
ゼラチン	1.46
イエローカラー（ExY-3）	0.55
色像安定剤（Cpd-17）	0.35
色像安定剤（Cpd-2）	0.05
色像安定剤（Cpd-3）	0.12
色像安定剤（Cpd-5）	0.05
溶媒（Solv-10）	0.20
溶媒（Solv-3）	0.05

【0152】

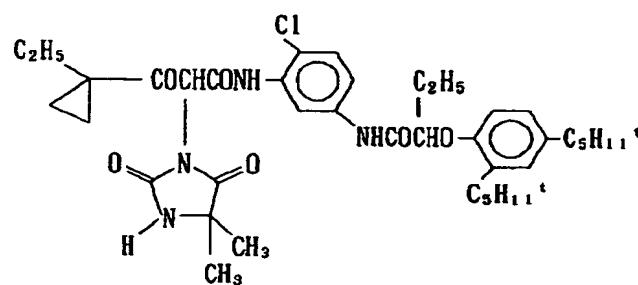
【化49】

123

(E x Y - 3)

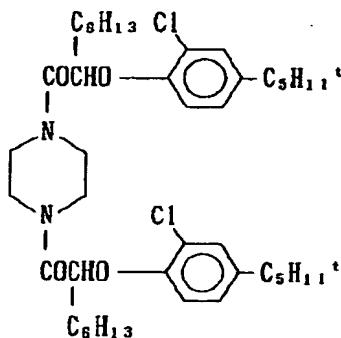


と

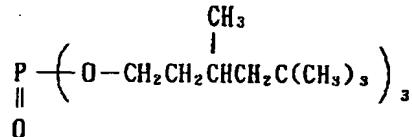


の 1 : 1 モル比 混合物

(C p d - 1 7)



(S o l v - 1 0)



【0153】上記、試料についても実施例2とまったく同様の評価を行なったところ、本発明のカプラーを使用した感材は実施例2で示したのと同様に色相、光堅牢性、熱堅牢性の点で優れていることが明らかになった。

【0154】実施例5

実施例2の試料205～210において第五層の本発明\*

\* のカプラー以外の添加剤の組成を以下のように変更した  
他は試料205～210と全く同様にして試料505～510を作成した。

【0155】

【表14】

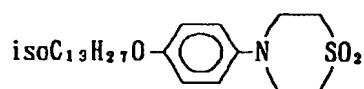
## 第五層に使用の添加剤

色像安定剤 (Cpd-1)	0.03
色像安定剤 (Cpd-5)	0.03
色像安定剤 (Cpd-6)	0.01
色像安定剤 (Cpd-8)	0.01
色像安定剤 (Cpd-9)	0.15
添加剤 (Cpd-10)	0.15
色像安定剤 (Cpd-18)	0.06
色像安定剤 (Cpd-19)	0.06
添加剤 (Cpd-20)	0.04
溶媒 (Solv-4)	0.25

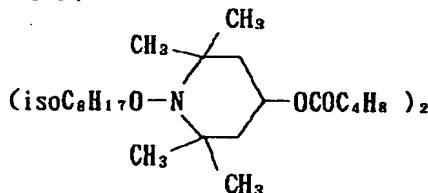
【0156】

【化50】

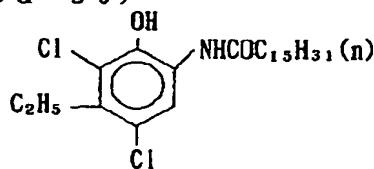
(Cpd-18)



(Cpd-19)



(Cpd-20)



\* 【0157】これらの試料についても実施例2と同様の

\* 評価を行なったところ、本発明のカプラーを使用した感光材料は、色相、光堅牢性、熱堅牢性、処理安定性の点、特に光堅牢性が優れていることが確認された。

20 【0158】

【発明の効果】本発明により、色相、カップリング活性、熱堅牢性、光堅牢性（特に低濃度部）に優れ、しかも安価に製造可能なシアンカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 米山 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内